

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

К.А. Гольберт • М.С. Вигдергауз

КУРС ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ



К. А. Гольберт, М. С. Вигдергауз

КУРС ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,
ИСПРАВЛЕННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ



МОСКВА
ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» 1974 г.

УДК 543.544.25
Г 63

Г 63 Гольберг К. А., Вигдергауз М. С.

Курс газовой хроматографии. Изд. 2-е испр. и доп.
М., «Химия», 1974. 376 с., 37 табл., 135 рис.

В книге рассматриваются теория, аппаратура и применение газовой хроматографии для решения различных практических задач. Детально освещаются вопросы влияния различных факторов на четкость хроматографического разделения. Описываются методы идентификации компонентов анализируемых смесей, рассматриваются конструктивные особенности хроматографической аппаратуры. Особое внимание уделяется анализу микропримесей, препаративному разделению веществ, использованию газовой хроматографии для физико-химических исследований, а также для автоматизации технологических процессов в различных отраслях промышленности. Специальный раздел посвящен количественной интерпретации хроматограмм.

Книга предназначена для работников научно-исследовательских институтов, предприятий нефтяной, химической и других отраслей промышленности, занимающихся вопросами аналитического контроля и физико-химических измерений, а также может быть полезна студентам высших учебных заведений, специализирующимся в области газовой хроматографии.

Г 20506-002 2-74
050(01)-74

543

© Издательство «Химия», 1974 г.

СОДЕРЖАНИЕ

От автора	8
Предисловие ко второму изданию	9
Условные обозначения	11
Введение	13
Литература	17
 Глава I. Физико-химические основы хроматографического процесса	19
Основные понятия	19
Сущность и классификация методов хроматографии	27
Аппаратурное оформление процесса	34
Теория хроматографии	36
Хроматограмма	49
Элюционные характеристики	51
Литература	55
 Глава II. Влияние различных факторов на хроматографическое разделение веществ	57
Критерии разделения	57
Газ-носитель	66
Неподвижная жидкость	78
Твердый носитель	105
Адсорбент	114
Материал, размеры и форма колонок	124
Объем разделяемой смеси (размер пробы) и условия ввода ее в колонку	131
Температура	138
Литература	152

Глава III. Основная аппаратура для газовой хроматографии . . .	160
Доваторы	160
Колонки и термостаты	163
Детекторы	164
Система регистрации	178
Устройства для измерения и регулирования расхода газа	180
Некоторые хроматографические приборы	181
Литература	184
Глава IV. Идентификация компонентов анализируемых смесей	186
Методы идентификации на основе характеристик удерживания	187
Многоступенчатые методы идентификации	193
Сочетание газовой хроматографии с другими методами исследования	196
Литература	202
Глава V. Количественная интерпретация хроматограмм	206
Хроматографический пик	207
Влияние различных факторов на показания прибора	209
Выбор и расчет определяющего параметра пика	212
Определение параметров пиков при неполном разделении, частичной регистрации и нелинейности показаний	213
Методы расчета хроматограмм	215
Определение поправочных коэффициентов	219
Оценка точности и воспроизводимости результатов хроматографического анализа	224
Литература	225
Глава VI. Хроматографический анализ соединений различных классов	228
Анализ легких газов	228
Анализ углеводородов	231
Анализ кислородсодержащих соединений	236
Анализ азотсодержащих соединений	241
Анализ серусодержащих соединений	242
Анализ галогенсодержащих соединений	243
Анализ фосфорсодержащих соединений	244
Анализ других соединений	245
Литература	247

Глава VII. Определение микропримесей	253
Особенности хроматографического определения примесей	253
Прямое определение примесей	258
Концентрирование примесей	260
Определение микропримесей в сложных смесях	262
Литература	265
Глава VIII. Препаративная газовая хроматография	268
Препаративная колонка и ее производительность	269
Особенности проведения процесса	277
Препаративные установки	280
Примеры использования препаративной хроматографии	282
Литература	284
Глава IX. Применение газовой хроматографии для автоматизации производственных процессов	287
Основные узлы промышленных хроматографов и их особенности	288
Подготовка пробы и газа-носителя, калибровка промышленных приборов	292
Многоступенчатые схемы промышленного анализа	293
Характеристики наиболее распространенных промышленных хроматографов	298
Анализ конкретных промышленных потоков	300
Литература	304
Глава X. Физико-химические применения газовой хроматографии	305
Изучение термодинамики сорбции	305
Изучение неидеальности газовых смесей	313
Изучение кинетики химических реакций	315
Определение физико-химических свойств газов, жидкостей и твердых тел	316
Литература	320

П Р И Л О Ж Е Н И Я

Таблица 1. Селективность различных неподвижных фаз по гомологическому ряду <i>n</i> -парафинов (средние значения $\lg \sigma_T$)	323
Таблица 2. Основные характеристики неподвижных фаз	324
Таблица 3. Константы полярности неподвижных фаз	330
Таблица 4. Характеристики сит	330
Таблица 5. Основные свойства целита, хезасорба, хроматона и хромосорбов	331

Таблица 6. Характеристики твердых носителей, выпускаемых в СССР	332
Таблица 7. Характеристики дифференциальных детекторов для газовой хроматографии	332
Таблица 8. Предельные значения чувствительности селективных детекторов (минимальный определяемый поток по отношению к соединениям различных типов)	333
Таблица 9. Основные организации и зарубежные фирмы, занимающиеся разработкой и выпуском лабораторных газовых хроматографов	334
Таблица 10. Относительные удерживаемые объемы газов на колонках с поропаксами при температуре 25 °С	334
Таблица 11. Абсолютные удельные удерживаемые объемы углеводородов на разных неподвижных фазах при различных температурах	335
Таблица 12. Линейные индексы удерживания углеводородов C_5-C_8 при различных температурах	336
Таблица 13. Логарифмические индексы удерживания ароматических углеводородов на разных неподвижных фазах при различных температурах	338
Таблица 14. Относительные удерживаемые объемы бициклических ароматических углеводородов на разных неподвижных фазах при различных температурах	339
Таблица 15. Логарифмические индексы удерживания алкилгалогенидов (стандартный гомологический ряд — n -алкилоидиды) на разных неподвижных фазах при температуре 100 °С	340
Таблица 16. Логарифмические индексы удерживания сложных эфиров на разных неподвижных фазах при температуре 150 °С	341
Таблица 17. Логарифмические индексы удерживания жирных кислот на разных неподвижных фазах при различных температурах	342
Таблица 18. Относительные удерживаемые объемы алкилпиридинов на разных неподвижных фазах при различных температурах	343
Таблица 19. Логарифмические индексы удерживания сернистых соединений на разных неподвижных фазах при различных температурах	344
Таблица 20. Относительные удерживаемые объемы фосфорорганических соединений на сквалане и реоплексе 400	345
Таблица 21. Методики удаления	345
Таблица 22. Мольные поправочные коэффициенты K_m для легких газов и углеводородов C_1-C_5 при использовании различных газов-носителей (детектор — катарометр)	346

Таблица 23. Мольные поправочные коэффициенты K_m относительно бензола для углеводородов при использовании различных детекторов и газов-носителей	348
Таблица 24. Мольные поправочные коэффициенты K_m относительно бензола для кислородсодержащих соединений при использовании различных газов-носителей (детектор — катарометр)	351
Таблица 25. Мольные поправочные коэффициенты K_m относительно бензола для соединений, содержащих галогены, азот и серу (детектор — катарометр, газ-носитель — азот)	353
Таблица 26. Значения коэффициента нормированных отклонений $t(P, f)$ (критерия Стьюдента) в зависимости от степени надежности P и степени свободы $f = n - 1$	354
Таблица 27. Условия разделения газов	355
Таблица 28. Условия разделения фосфорсодержащих соединений	358
Таблица 29. Условия определения микропримесей методом изотермического разделения больших проб (детектор — катарометр)	362
Таблица 30. Условия определения микропримесей с предварительным удалением основного компонента	363
Таблица 31. Условия определения микропримесей при использовании термического обогащения	364
Таблица 32. Примеры препаративного разделения веществ	366
Таблица 33. Характеристики промышленных хроматографов	367
Таблица 34. Фактор градиента давления	368
Предметный указатель	369

ОТ АВТОРА

Предлагаемая вниманию читателя книга была написана, когда К. А. Гольберта уже не было в живых. Однако задумана она была еще при жизни Кирилла Алексеевича. В ней использованы результаты наших совместных работ, и если эта книга окажется полезной читателю, я буду считать, что в какой-то мере выполнил долг перед своим учителем, работа с которым тесно сблизила нас в последние три года его жизни.

М. Вигдергауз

НОЯБРЬ 1966 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Тысячи статей, десятки монографий по теории, аппаратуре и практическому применению, выпуск универсальных, полностью автоматизированных высокочувствительных приборов третьего поколения, дальнейшее расширение областей использования, включая анализ космических объектов и тонкие физико-химические измерения, — вот яркие свидетельства огромных достижений газовой хроматографии за последнее десятилетие. Все это в сочетании с успехами других областей хроматографии дает основание говорить о развитии не только эффективного метода анализа, но целой научной дисциплины, что закреплено, в частности, в названии одного из международных журналов (*Journal of Chromatographic Science*).

При подготовке второго издания настоящей книги не было возможности достаточно полно осветить все то новое, что достигнуто газовой хроматографией за период, начиная с конца 1964 года (когда фактически была завершена работа над рукописью первого издания), для этого потребовался бы значительно больший объем. Однако в такой детализации не было необходимости, поскольку сейчас в литературе имеются прекрасные монографии и обзоры, посвященные отдельным вариантам газовой хроматографии, отдельным областям ее применения. Поэтому настоящая книга сохранила характер общего введения в дисциплину, где детально рассматриваются наиболее значительные вопросы теории и практики и даются ссылки как на оригинальные статьи, так и на работы обзорного характера, изучение которых может потребоваться читателю, желающему специализироваться по какой-либо узкой проблеме.

Из изменений, которые внесены в книгу, следует отметить новое определение хроматографии как научной дисциплины, рассмотрение результатов исследований в области хроматографии при повышенном

давлении, новые данные по оценке селективности и методам подбора неподвижных фаз, по новым адсорбентам, по различным областям применения газовой хроматографии. Освещены также некоторые успехи в создании новой аппаратуры. Введена глава, посвященная физико-химическим применениям газовой хроматографии. В значительной степени обновлен табличный материал. Это относится, в частности, к данным по удерживанию различных соединений.

Хотелось бы надеяться, что в настоящем виде книга останется полезной для тех, кто интересуется этой удивительной дисциплиной, сочетающей в себе науку и высокое искусство.

*М. Виздергау**

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- $\Gamma, \Gamma_0, \Gamma'$ — коэффициенты Генри истинный, общий, частный;
 c — концентрация;
 D — коэффициент диффузии;
 d — диаметр колонки;
 d_z — диаметр зерна;
 $\delta_{\text{пл}}$ — толщина пленки жидкости;
 F^2 — свободная энергия (энергия Гельмгольца) (стандартное значение);
 H^2 — энтальпия (стандартное значение);
 H — высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ);
 h — высота пика;
 I — логарифмический индекс удерживания (индекс Ковача);
 J — линейный индекс удерживания;
 j — фактор градиента давления;
 K — степень разделения;
 K_s, K'_s, k_s, k'_s — коэффициенты селективности;
 K_m, K_v — мольный и весовой поправочные коэффициенты к площади пика;
 L — длина колонки;
 l — расстояние удерживания;
 M — молекулярный вес;
 P — общее давление в системе;
 P_1, P_0 — давление соответственно на входе в колонку и выходе из нее;
 p — парциальное давление;
 p^* — давление насыщенного пара чистого растворенного вещества;
 Q — площадь пика; теплота сорбции;
 R — универсальная газовая постоянная;
 S^2 — энтропия (стандартное значение);
 S — площадь поперечного сечения колонки;
 T — абсолютная температура;
 $T_{\text{уд}}$ — температура удерживания;
 t — время; температура;
 $t_{\text{уд}}$ — время удерживания;

u — линейная скорость зоны;
 V — объем; мольный объем;
 $V_{уд}$ — удерживаемый объем;
 $V_{эфф}$ — эффективный удерживаемый объем;
 V_g — абсолютный удельный удерживаемый объем;
 V_m — абсолютный мольный удерживаемый объем;
 $V_{мм}$ — мольное удерживание;
 V_s — абсолютный удельный удерживаемый объем на единицу поверхности адсорбента;
 V_* — объемная скорость газа-носителя (расход);
 $W_{ж}, W_G, W_T$ — объем соответственно неподвижной жидкости, газовой фазы и твердого носителя;
 x — мольная доля вещества в растворе;
 y — мольная доля вещества в газовой фазе;
 α — линейная скорость газа-носителя;
 β — кинетический коэффициент; коэффициент неидеальности газа;
 γ — коэффициент активности; коэффициент извилистости; градиент температуры;
 $\bar{\Delta}$ — критерий равномерности разделения;
 $\varepsilon_c, \varepsilon_j$ — сигнал соответственно концентрационного и потокового детекторов;
 η — динамическая вязкость; доля примеси;
 κ, κ_1 — доля объема колонки, занимаемая соответственно газовой и жидкой фазами или твердым адсорбентом;
 λ — коэффициент быстрогодействия, коэффициент неоднородности набивки;
 μ — ширина полосы (в см) на хроматограмме;
 ν — кинематическая вязкость; коэффициент асимметрии пика;
 $\xi_{в}, \xi_{п}$ — аналитические погрешности;
 σ — ширина полосы (в см) на слое сорбента; поверхностное натяжение;
 τ — ширина полосы (в с) на хроматограмме;
 ψ — степень полноты разделения;
 ω — ширина полосы (в мл) на хроматограмме.

ВВЕДЕНИЕ

Возможность разделения смесей на слое порошка известна давно, однако честь открытия хроматографии как метода разделения веществ принадлежит Цвету [1], который впервые применил проявительный вариант жидкостно-адсорбционной хроматографии для анализа хлорофилла. Цвет показал, что по мере движения хлорофилла в потоке растворителя по трубке, заполненной порошком мела, первоначальное зеленое кольцо расщепляется на несколько равноцветных колец, каждое из которых соответствует составной части хлорофилла. Причина такого явления связана с различной силой поглощения (адсорбции) составных частей хлорофилла находящимся в трубке мелом. Цвет назвал свой метод хроматографией, т. е. претонисью, хотя сам же указал, что этим способом можно разделять и бесцветные вещества. До 1914 г. Цвет опубликовал ряд статей по хроматографии, однако после его работ метод не развивался и не использовался вплоть до 1931 г., когда Куном, Винтерштейном и Ледерером [2] были воспроизведены первоначальные опыты Цвета. Столь же длительное забвение ставших теперь классическими исследований в немалой степени было связано с отрицательными отзывами тогдашних авторитетов, которые не смогли понять всей глубины открытия молодого ученого.

Фронтальный и вытеснительный хроматографические методы предложены Тизелиусом и Клессоном [3, 4] в 1940—1942 гг.

Из ранних исследований по адсорбционному разделению в газовой фазе следует отметить работы Шуфтана [5], Петерса [6], Гессе [7], Тернера [8] и Дамкелера [9], выполненные в 1937—1943 гг. В частности, Дамкелер и Тайле осуществили хроматографическое разделение смеси бензола и циклогексана в паровой фазе на колонке, заполненной кусочками глины, которая была предварительно дезактивирована путем обжига и модифицирована небольшим количеством глицерина.

В 1941 г. Мартин и Синдж [10] предложили метод распределительной хроматографии в жидкостно-жидкостном варианте и указали на возможность осуществления газо-жидкостной хроматогра-

фии, что, однако, практически не было использовано до 1952 г., когда Джеймс и Мартин [11] создали теорию процесса и разработали конкретную методику анализа жирных кислот. Мартин и Синдж разработали также метод бумажной хроматографии; о возможности разделения смесей на бумаге имеются и более ранние сообщения [12]. Разделение веществ на тонком слое адсорбента было впервые осуществлено Измайловым и Шрайбер [13].

Первая работа по газовой хроматографии в СССР была выполнена Туркельтаубом [14] в 1949 г. Через два года Жуховицкий, Золотарева, Соколов и Туркельтауб [15] предложили метод хроматермографии, а впоследствии — различные модификации этого метода, предусматривающего применение движущегося температурного поля.

Вяхирев [16] одновременно с Янаком [17] в 1953 г. предложили простой метод детектирования выходящих из хроматографической колонки веществ при помощи бюретки со щелочью, поглощающей газ-носитель (двуокись углерода). Этот прием на соответствующем этапе нашел широкое применение в лабораторной практике.

Следующий качественный скачок в развитии газовой хроматографии связан с работами Голая [18], предложившего в 1957 году использовать в качестве колонок длинные капилляры. Это дает возможность, вследствие весьма высокой эффективности, проводить детальный анализ смесей, включающих десятки и сотни индивидуальных компонентов. Приблизительно в то же время были изобретены высокочувствительные пламенно-ионизационный и ионизационный детекторы [9, 20].

В 1962 г. Жуховицкий и Туркельтауб [21, 22] предложили вакуумхроматографию и ступенчатую хроматографию. Первый из этих вариантов основан на применении вместо газа-носителя исследуемой пробы, а вместо пробы — инертного газа; второй основан на применении в проявительной хроматографии больших проб. Дальнейшие исследования привели к созданию оригинального комплекса хроматографических методов — хроматографии без газа-носителя.

В последующие годы стали проводиться широкие исследования в области создания новых адсорбентов [23], что значительно расширило возможности газовой хроматографии для анализа высококипящих соединений. В шестидесятые годы развивается реакционная газовая хроматография — комплексный метод, включающий химические превращения веществ и их хроматографическое разделение [24]. Развитие получили и другие комплексные методы, в частности хромато-масс-спектрометрия.

В 1962 г. появилась первая работа [25] в области газовой хроматографии при давлении выше 100 кгс/см², а с 1966 г. стали проводиться детальные исследования в этом направлении [26].

Наконец, в последние годы значительно расширилось применение газовой хроматографии в физико-химических исследованиях, в частности в изучении процессов сорбции [27] и катализа [28]. Эти работы в сочетании с глубокими исследованиями в области теории хроматографического процесса в значительной степени способ-

ствовали превращению хроматографии из метода анализа в самостоятельную научную дисциплину, раздел современной физической химии

Газовая хроматография — один из наиболее перспективных физико-химических методов исследования, бурно развивающийся в настоящее время. Создание и успешная разработка различных вариантов газовой хроматографии привели к перевороту в области аналитического контроля и автоматизации производственных процессов нефтяной, химической и других отраслей промышленности, а также в практике научной работы. Газовая хроматография позволяет исследователю быстро и эффективно решать такие задачи, которые ранее казались неразрешимыми или требовали огромных затрат труда и времени. Число публикаций, посвященных теоретическим основам и практическому применению газовой хроматографии, превысило 20 000, причем преобладающая часть этих работ относится к последним 10—12 годам. Динамика развития газовой хроматографии и роста ее аналитических возможностей видна из таблицы, приведенной в обзоре Янака [29].

Развитие газовой хроматографии *

Год	Максимальная температура колонки, °C	Размер пробы, мг		Чувствительность, мкг	ЧТТ ***	Минимальное время анализа	Избыточное давление на входе в колонку, кгс/см ²
		макс. **	мин.				
1952	100		50	100	1000	2 ч	1
1954	200		5	10	3000	30 мин	1
1956	300		1	1	5000	30 мин	3
1958	400		10 ⁻²	10 ⁻²	5 · 10 ⁴	10 мин	5
1960	650	10 ³	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁶	5 мин	5
1962	650	10 ⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻⁶	10 ⁶	30 с	10
1964	1000	10 ⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻⁷	10 ⁶	Неск. с	10
1966	1000	10 ⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻⁸	10 ⁶	»	140
1968	1000	10 ⁵	10 ⁻⁵	10 ⁻⁸	10 ⁶	»	2000
1972	1350	12 кг/ч ****	10 ⁻⁵	10 ⁻¹⁰ %	10 ⁶	»	2000

* Данные за 1952—1968 гг. [29].

** Данные для препаративной хроматографии.

*** ЧТТ — число теоретических тарелок (максимальная эффективность).

**** Производительность установки.

В настоящее время вряд ли существует научно-исследовательская или производственная лаборатория, занимающаяся анализом летучих органических веществ, в которой отсутствовала бы хроматографическая аппаратура. Однако этим далеко не исчерпывается роль и значение газовой хроматографии в науке и технике. Так, разработана аппаратура и созданы хроматографические методики анализа газов в кабине космического корабля, органических веществ в лунных породах, а также атмосферы Марса.

Выпускаемая аппаратура позволяет анализировать не только вещества, представляющие собой в нормальных условиях газы, но и высококипящие соединения, например углеводороды с числом углеродных атомов в молекуле до 100, различные другие вещества, в том числе компоненты пищевых продуктов, перекиси, сточные воды, фармацевтические препараты, различные пестициды и т. д.

Метод газовой хроматографии можно использовать и для анализа нелетучих веществ путем определения продуктов их пиролиза или использования исследуемых веществ в качестве неподвижных фаз. Анализ нелетучих соединений может быть осуществлен также методом газовой хроматографии при повышенном давлении. Существует хроматографический метод анализа таких легких веществ, как изомеры и изотопы водорода.

Из физико-химических применений газовой хроматографии следует отметить возможность изучения термодинамики сорбции, молекулярных весов, давления пара веществ, коэффициентов диффузии, поверхности адсорбентов и катализаторов. Широко применяются хроматографические методы определения элементного состава, а также методы определения констант химических реакций.

Важной особенностью газовой хроматографии является возможность определения в различных продуктах микропримесей, что иллюстрируется данными таблицы. За последнее время чувствительность определения увеличилась еще больше и сейчас удается определить концентрации порядка 10^{-10} %. Это делает метод незаменимым при анализе мономеров, используемых в производстве полимерных материалов, а также при исследованиях биосферы.

Применение газовой хроматографии в препаративных целях открывает новые пути получения высококачественных реактивов, причем в последние годы наблюдается тенденция к существенному повышению производительности и превращению хроматографии из препаративного метода в полупромышленный и промышленный. Хроматографическую аппаратуру широко применяют на технологических установках нефтяной и химической промышленности, причем в ряде случаев не только для контроля производства, но и для автоматического регулирования.

Одним из главных преимуществ газовой хроматографии по сравнению с другими физико-химическими методами является быстрота проведения анализа. Так, если продолжительность анализа многокомпонентной смеси ректификацией измеряется часами, то газовая хроматография позволяет получить более надежные и более детальные результаты в течение минут и даже секунд.

Расшифровка результатов хроматографического анализа достаточно проста, а современный газовый хроматограф представляет собой автоматический прибор, зачастую снабженный счетно-решающим устройством для обработки информации и требующий от обслуживающего персонала осуществления лишь небольшого числа операций.

Таким образом, газовая хроматография является универсальным методом, позволяющим использовать однотипную аппаратуру для анализа различных веществ и физико-химических исследований.

В то же время для успешного решения разнообразных научных и практических проблем, связанных с применением газовой хроматографии, совершенно недостаточно использовать разработанные ранее методики. Творческое применение различных вариантов газовой хроматографии, правильный выбор схемы анализа, сорбента, температуры, детектора и т. д. требуют от исследователя глубокого понимания физико-химических основ метода, знания основных способов проведения процесса и навыков, позволяющих в каждом отдельном случае находить наиболее рациональный путь решения поставленной задачи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цвет М. С. Труды Варшавского общества естествоиспытателей, отд. биологии. Варшава, 1903, т. 14, с. 20—39. Цвет М. С. Хроматографический адсорбционный анализ. М., Изд. АН СССР, 1946. 273 с.
2. Kuhn R., Winterstein A., Lederer E. Z. physiol. Chem., 1931, Bd. 197, S. 141.
3. Tiselius A. Arkiv Kemi. Mineral., Geol., 1940, v. 14B, № 22, p. 5.
4. Kjaesson S. Arkiv Kemi. Mineral., Geol., 1941, v. 15A, p. 9.
5. Шуфта Н. Газовый анализ в технике. Пер. с нем. Под ред. М. И. Кузнецова. Харьков., Гос. изд. Украины, 1933. 88 с.
6. Peters K., Weil K. Z. angew. Chem., 1930, Bd. 43, S. 608.
7. Hesse G., Eilbrecht H., Reicheueder F. Liebigs Ann., 1941, Bd. 546, S. 251.
8. Turner N. C. Nat'l Petrol. News, 1943, v. 35, № 18, p. R—234—237; Petrol. Refiner, 1943, v. 22, p. 140—144.
9. Damköler G., Theile H. Chemie, 1943, Bd. 56, № 1—2, S. 353—354.
10. Martin A. J. P., Syngue R. L. M. Biochem. J., 1941, v. 35, p. 1359—1369.
11. James A. T., Martin A. J. P. Biochem. J., 1952, v. 50, p. 679—690.
12. Schönbein. Verhandl. d. Naturf. — Ges. Basel. III, 1861, S. 249. Цвет М. С. Хроматографический адсорбционный анализ. М., Изд. АН СССР, 1946, с. 161.
13. Имайлов Н. А., Шрайбер М. С. «Фармация», 1938, № 3, с. 1. Шрайбер М. С. В кн.: «Успехи хроматографии». М., «Наука», 1972, с. 31—32.
14. Туркельтауб Н. М. Зав. лаб., 1949, т. 15, с. 653—660.
15. Жуховицкий А. А. и др. ДАН СССР, 1951, т. 77, с. 435—438.
16. Вяхирев Д. А., Брук А. И., Гуглина С. А. ДАН СССР, 1953, т. 90, № 4, с. 577—579.
17. Janak J. Chem. listy, 1953, v. 47, p. 464.
18. Голей М. В кн.: «Успехи и достижения газовой хроматографии». Пер. с англ. Под ред. Н. М. Туркельтауба, М. И. Яновского и Е. П. Фесенко. М., Гостоптехиздат, 1961, с. 33—40.
19. McWilliam I. G., Dewar R. A. Nature, 1958, v. 181, № 4611, p. 760.
20. Lovelock J. E. J. Chromatogr., 1958, v. 1, № 1, p. 35—46.
21. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. ДАН СССР, 1962, т. 143, № 3, с. 646—648.
22. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. ДАН СССР, 1962, т. 144, № 4, с. 829—832.

23. Киселев А. В., Яшин Я. И. Газо-адсорбционная хроматография. М., «Наука», 1967. 256 с.
24. Березкин В. Г. Аналитическая реакционная газовая хроматография. М., «Наука», 1966. 184 с.
25. Kiesper E., Corvin A. H., Turner D. A. J. Org. Chem., 1962, v. 27, № 2, p. 700—701.
26. Вигдергауз М. С., Семкин В. И. Усп. хим., 1971, т. 40, № 6, с. 1073—1104.
27. Вигдергауз М. С., Измайлов Р. И. Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ. М., «Наука», 1970. 160 с.
28. Рогинский С. З., Яновский М. И., Берман А. Д. Основы применения хроматографии в катализе. М., «Наука», 1972. 376 с.
29. Янак Я. Усп. хим., 1971, т. 40, № 5, с. 918.

ГЛАВА I

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Основные понятия

Хроматографическим следует называть процесс, основанный на перемещении дискретной зоны вещества вдоль слоя сорбента в потоке подвижной фазы и связанный с многократным повторением сорбционных и десорбционных актов. Хроматографический процесс осуществляется при сорбционном распределении вещества между двумя фазами, одна из которых перемещается относительно другой. Поскольку скорость перемещения вещества (сорбата) и положение его зоны на слое сорбента в какой-либо момент времени определяются скоростью перемещения подвижной фазы и значением коэффициента распределения между неподвижной и подвижной фазами, смесь веществ, имеющих различные коэффициенты распределения, разделяется в процессе движения по слою сорбента.

Термин *хроматография* относится как к самому процессу, так и к научной дисциплине, его изучающей, использующей и разрабатывающей аппаратное оформление [1].

Сорбция — поглощение газов, паров или растворенных веществ (сорбатов) твердыми или жидкими поглотителями (сорбентами). Обратный процесс называют *десорбцией*. В зависимости от природы сорбционных процессов их подразделяют на адсорбцию, абсорбцию и хемсорбцию.

Адсорбция — концентрирование вещества (адсорбата) на поверхности раздела фаз, вызванное физико-химическим взаимодействием адсорбата и поверхности. Адсорбирующее вещество называется *адсорбентом*.

Если адсорбция сопровождается образованием на поверхности адсорбента химических соединений, то процесс называют *хемсорбцией*.

Абсорбция — избирательное поглощение вещества (*абсорбата*) из раствора или газовой смеси жидкостью или твердым телом (*абсорбентом*) в объеме.

В газовой хроматографии элементарный акт сорбции сводится обычно к абсорбции компонентов газовой смеси жидкостью или адсорбции на поверхности газ — твердое тело, газ — жидкость или жидкость — твердое тело.

Адсорбция газа. Одной из наиболее распространенных теорий адсорбции является теория Ленгмюра [2]. По этой теории на поверхности твердого тела (адсорбента) имеются активные центры, на которых и происходит адсорбция молекулы газа или пара под действием поверхностных сил. Чем активнее адсорбент, тем быстрее поверхность его покрывается мономолекулярным слоем адсорбата и устанавливается адсорбционное равновесие между молекулами на поверхности и молекулами в газовой фазе.

Адсорбция в равновесном состоянии a зависит от температуры T , давления газа P , концентрации раствора c , от природы адсорбата, природы и структуры адсорбента и увеличивается с ростом поверхности последнего.

Зависимость между количеством вещества, адсорбированного из газовой (или жидкой) фазы, и его концентрацией c в этой фазе при постоянной температуре выражается изотермой адсорбции (рис. 1,1).

В состоянии равновесия скорость адсорбции v_1 равна скорости десорбции v_2 , причем

$$v_1 = k_1 c (1 - \theta) \quad \text{и} \quad v_2 = k_2 \theta$$

где k_1 и k_2 — константы скорости; θ — доля занятых адсорбционных центров.

Рис. 1,1. Изотермы адсорбции: 1 — линейная; 2 — выпуклая (изотерма Ленгмюра); 3 — вогнутая.

Можно показать, что в этих условиях зависимость числа адсорбированных молекул от концентрации имеет вид:

$$a = \frac{nbc}{1 + bc} \quad (1,1)$$

где n — общее число активных центров на поверхности адсорбента; $b = k_1/k_2$.

При малых концентрациях a пропорциональна c , что соответствует уравнению Генри (кривая 1, рис. 1,1).

$$a = \Gamma c \quad (1,2)$$

где Γ — коэффициент Генри.

При больших концентрациях достигается насыщение адсорбента ($\theta \rightarrow 1$). Эта зависимость имеет вид кривой 2 (см. рис. 1,1).

В ряде случаев изотермы сорбции могут иметь форму, отличную от формы выпуклой изотермы Ленгмюра. Так, вид вогнутой изотермы (кривая 3, рис. 1,1) обусловлен образованием на поверхности адсорбента не моно-, а полимолекулярного слоя адсорбата.

При адсорбции смеси m компонентов уравнение (1,1) для i -го сорбата принимает вид:

$$a_i = \frac{nb_i c_i}{1 + \sum_{i=1}^m b_i c_i} \quad (1,3)$$

Это соотношение показывает, что возможно вытеснение с поверхности слабо сорбирующихся молекул более сильно сорбирующимися.

Хотя рассмотренная схема адсорбционного равновесия и является упрощенной, использование ее для расчета хроматографического процесса приводит к удовлетворительным результатам.

Зависимость количества адсорбированного вещества от температуры при постоянном давлении выражается уравнением изобары адсорбции:

$$a = k_3 \frac{\exp(Q/RT)}{\sqrt{T}} \quad (1,4)$$

где k_3 — константа; Q — теплота адсорбции; R — универсальная газовая постоянная.

Поскольку влияние величины $\sqrt{T}$ мало по сравнению с влиянием экспоненциального члена, изменением знаменателя в последнем уравнении можно пренебречь, принимая:

$$a = k_4 \exp(Q/RT) \quad (1,5)$$

Теперь кратко рассмотрим кинетику адсорбции. Используемые на практике твердые адсорбенты, как правило, представляют собой пористые вещества с сильно развитой поверхностью (порядка сотен квадратных метров на грамм вещества), поэтому процесс адсорбции состоит из трех основных стадий: диффузии молекулы к зерну (внешняя диффузия), диффузии внутрь зерна (внутренняя диффузия) и собственно акта сорбции. Скорость процесса в целом определяется скоростью наиболее медленной стадии, поэтому при больших значениях a , когда определяющую роль играет внешняя диффузия, скорость адсорбции da/dt (t — время) пропорциональна разности концентраций в растворе c и у поверхности адсорбента (в равновесном состоянии) c_0 :

$$\frac{da}{dt} = \beta (c - c_0) \quad (1,6)$$

где β — кинетический коэффициент (константа скорости сорбции).

Так как при больших значениях a значение $c \gg c_0$, то $da/dt = \beta c$.

При определяющей роли внутренней диффузии, которая сводится к диффузии в порах (кнудсеновская) и по стенкам пор (фольмеровская), скорость адсорбции описывается уравнением:

$$\frac{da}{dt} = k_5 (a_0 - a) \quad (1,7)$$

где k_5 — константа; a_0 — количество адсорбированного вещества в равновесном состоянии.

Особый случай представляет адсорбция на поверхности жидкости, причем здесь величина адсорбции по Гиббсу Γ (моль/см²) связана с поверхностным натяжением жидкости σ :

$$\Gamma = - \frac{x}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dx} \quad (1,8)$$

где x — мольная доля сорбата в растворе.

Абсорбция газа. Процесс абсорбции представляет собой растворение газа жидкостью (или твердым телом *), причем силы взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества, обуславливающие абсорбцию, зависят от структуры этих молекул и могут иметь различную природу. Общая энергия взаимодействия молекул в жидкой фазе складывается из энергии дисперсионных, индукционных и ориентационных сил, энергии специфического взаимодействия за вычетом работы, затраченной на раздвижение молекул растворителя (внедрение молекул растворенного вещества в решетку растворителя [3—5]).

Дисперсионные силы имеют определяющее значение при взаимодействии между молекулами неполярного растворителя и неполярных молекул виртуальных диполей, которые создают электрические поля, индуцирующие виртуальные диполи и в других молекулах.

Ориентационные силы возникают между молекулами, имеющими постоянные диполи, вследствие стремления к энергетически выгодной ориентации. Примером хроматографической системы, в которой имеется ориентационное взаимодействие, может служить раствор сульфата в трикрезилфосфате.

Индукционные силы действуют между постоянным диполем молекулы одного вещества и индуцированным диполем молекулы другого вещества. В частности, диполи индуцируются у непредельных и ароматических углеводородов. Хотя энергия индукционного взаимодействия невелика и составляет лишь 5—10% от энергии дисперсионного взаимодействия, этого (часто в сочетании со специфическими видами взаимодействия) бывает достаточно, чтобы обеспечить необходимое хроматографическое разделение.

К специфическим силам следует отнести водородную связь, возникающую между атомом Н и атомами F, O, N или Cl, а также донорно-акцепторное взаимодействие (образование комплексов).

Работа раздвижения при введении ряда упрощающих допущений может быть определена [4] как

$$A = 4\pi r^2 \sigma \quad (1,9)$$

где r — радиус молекулы растворенного вещества; σ — поверхностное натяжение растворителя.

Указанные силы взаимодействия определяют значение давления пара компонента над раствором, которое, в частности, характеризует поведение этого компонента в хроматографической колонке.

Для идеального раствора летучего вещества в нелетучем растворителе справедлив закон Рауля:

$$p = x p^0 \quad (1,10)$$

* Классическим примером соответствующего процесса является растворение водорода в палладии, один объем которого может поглотить до 400 объемов водорода.

где p — парциальное давление пара этого вещества над раствором; p^0 — давление насыщенного пара чистого растворенного вещества; x — мольная доля растворенного вещества в растворе.

Для учета отклонений системы от идеальной вводят в правую часть последнего уравнения коэффициент активности γ . Объединяя закон Рауля с законом Дальтона ($p = Py$) и учитывая коэффициент активности, получим:

$$yP = \gamma x p^0 \quad (1,11)$$

где P — общее давление в системе; y — мольная доля вещества в газовой фазе.

Для растворенных веществ, составляющих гомологический ряд, справедливы следующие приближенные зависимости:

$$\lg p^0 = A_1 + B_1 n_C \quad (1,12)$$

$$\lg p^0 = A_2 + B_2 T_{\text{кип}} \quad (1,13)$$

$$\lg \gamma = A_3 + B_3 n_C \quad (1,14)$$

где n_C — число атомов углерода в молекуле; $T_{\text{кип}}$ — температура кипения; $A_1, A_2, A_3, B_1, B_2, B_3$ — константы.

Равновесие между газом и жидкостью предусматривает равенство значений парциальной мольной свободной энергии $F_g = F_{\text{ж}}$, причем

$$F_g = F_g^0 + RT \ln p$$

и

$$F_{\text{ж}} = F_{\text{ж}}^0 + RT \ln x$$

где F_g^0 и $F_{\text{ж}}^0$ — значения свободной энергии в газовой и жидкой фазах при стандартном состоянии.

Если в качестве стандартного состояния для газовой фазы избрать идеальный газ при давлении 1 кгс/см², а для жидкой фазы — чистый жидкий сорбат ($x = 1, \gamma = 1$), то изменение мольной свободной энергии при переходе сорбата из раствора в газообразное состояние составит

$$\Delta F^0 = F_{\text{ж}}^0 - F_g^0 = -\ln K_1 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (1,15)$$

$$K_1 = \frac{p}{x} = \gamma p^0 \quad (1,16)$$

где K_1 — коэффициент распределения; ΔH^0 и ΔS^0 — изменение мольной энтальпии и мольной энтропии при переходе сорбата из раствора в газообразное состояние, причем ΔH^0 численно равно тепловому эффекту испарения из раствора Q .

Если концентрация сорбата в газовой фазе выражена через мольную долю, y , то соответствующий коэффициент распределения имеет вид:

$$K_2 = \frac{y}{x} \quad (1,17)$$

Аналогично в случае определения концентраций в молях на 1 мл газа (с) и жидкости (а) коэффициент Генри составит

$$\Gamma = \frac{a}{c} \quad (1,18)$$

Если растворитель содержит вещество, способное образовывать комплексы с рассматриваемым сорбентом, то коэффициенты распределения рассчитывают с учетом сорбционных свойств растворителя и константы комплексообразования. Такой процесс может быть рассмотрен на примере взаимодействия олефинов с нитратом серебра. Пусть нитрат серебра растворен в нелетучей жидкости, причем коэффициент распределения олефина между аналогичным раствором, не обладающим способностью образовывать комплексы, и газовой фазой равен Γ_1 .

Общая концентрация олефина в жидкой фазе составляет:

$$a = a_1 + a_2$$

где $a_1 = \Gamma_1 c$, $a_2 = K_K a_1$ [Ag^+], $K_K = [\text{Ag} \cdot \text{Ол}]/[\text{Ag}^+][\text{Ол}]$ — константа комплексообразования (в числителе дроби — концентрация комплекса, в знаменателе — произведение концентраций ионов серебра и олефина).

Коэффициент распределения олефина между раствором и газовой фазой равен [6]:

$$\Gamma = \Gamma_1 (1 + K_K [\text{Ag}^+]) \quad (1,19)$$

При более строгом расчете в выражение для K_K должны быть подставлены значения не концентраций, а активностей [7].

Перейдем к рассмотрению кинетики абсорбции. Процессом, лимитирующим скорость абсорбции, является внутренняя диффузия, причем коэффициент диффузии $D_{ж}$ зависит от вязкости абсорбента. Если считать, что молекулы представляют собой шары с радиусом r , то, согласно закону Стокса — Эйнштейна:

$$D_{ж} = \frac{kT}{6\pi r \eta} \quad (1,20)$$

где k — постоянная Больцмана; η — динамическая вязкость растворителя.

Согласно уравнению Вальдена, для растворенных веществ, составляющих гомологический ряд:

$$\eta D_{ж} M^{1/2} = \text{const} \quad (1,21)$$

где M — молекулярный вес растворенного вещества [8].

Диффузия в газовой фазе. Существенное влияние на результаты хроматографического процесса оказывает поведение компонента в газовой фазе. Если в данный момент времени концентрация компонента в различных точках системы неодинакова, то с течением времени она будет стремиться к выравниванию вследствие беспорядочного движения молекул, что в условиях хроматографии приводит к «расплыванию» первоначальной зоны.

Рассмотрим продольное движение молекул в трубке единичного сечения. Пусть смещение молекулы вдоль трубки за время Δt равно Δx . Рассечем трубку плоскостью, перпендикулярной ее оси, и допустим, что концентрация молекул слева от плоскости в момент t равна c_1 , а справа — c_2 . Естественно, что за время Δt через плоскость слева направо вследствие беспорядочного движения пройдут лишь

те молекулы, расстояние от которых до плоскости в момент t составляло не более Δx , причем их число равно $(-1/2) \Delta x c_1$ (множитель $1/2$ показывает, что диффузия молекул осуществляется лишь в двух противоположных направлениях). За это же время Δt справа налево через плоскость пройдут $(1/2) \Delta x c_2$ молекул. Таким образом, изменение числа молекул, находившихся, например, справа от плоскости, за время Δt составит $(1/2) \Delta x (c_1 - c_2)$.

Градиент концентрации

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_2 - c_1}{\Delta x}$$

Отсюда

$$c_2 - c_1 = -\Delta x \frac{dc}{dx}$$

Тогда число молекул, прошедших слева направо за время Δt , составит

$$-\frac{1}{2} (\Delta x)^2 \frac{dc}{dx}$$

а за единицу времени

$$q = -\frac{1}{2} \frac{(\Delta x)^2}{\Delta t} \cdot \frac{dc}{dx} \quad (1,22)$$

Согласно первому закону Фика:

$$q = -D \frac{dc}{dx} \quad (1,23)$$

где D — коэффициент диффузии.

Из соотношений (1,22) и (1,23) следует уравнение Эйнштейна

$$D = \frac{1}{2} \frac{(\Delta x)^2}{\Delta t} \quad (1,24)$$

причем величина $(\Delta x)^2$ называется *средним квадратом смещения* *.

Если считать, что коэффициент диффузии не зависит от концентрации, то можно получить уравнение второго закона Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1,25)$$

Решение этого уравнения позволяет определить распределение концентраций в любой момент времени.

Чтобы яснее представить себе процесс продольного расплывания начальной зоны, рассмотрим следующий пример. Пусть вначале вблизи точки с координатой $x = 0$ сгруппировались 64 частицы, которые вследствие хаотического движения смещаются вправо и влево. Через промежуток времени Δt , необходимый для первого шага, справа (точка $x = 1$) будут находиться 32 частицы и слева (точка $x = -1$) — также 32 частицы. Следующим шагом будет смещение частиц, оказавшихся в каждой из двух образовавшихся

* В уравнении (1,24) множитель $1/2$ справедлив для одномерного движения. В общем случае необходимо вводить множитель $1/(2n)$, где n — число степеней свободы.

групп, вправо и влево уже по отношению к точкам с координатами $x = 1$ и $x = -1$. Для шести таких шагов, следующих через промежутки времени, равные Δt , можно записать вероятное распределение частиц, как это сделано в приводимой ниже таблице:

Шаг	Число частиц в точке с координатой x												
	-6	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6
0							64						
1						32	32	32					
2					16	24	24	16					
3				8	16	24	24	16	8				
4			4	10	16	20	20	15	10	4			
5		2	6	15		20				6	2		
6	1											1	

На основании этих расчетных данных можно построить кривую зависимости числа частиц от x (рис. 1,2). Полученная кривая при достаточно большом числе шагов смещения аналогична гауссову распределению, которое при условии, что начальный объем, занимаемый компонентом в смеси, достаточно мал, будет описываться уравнением:

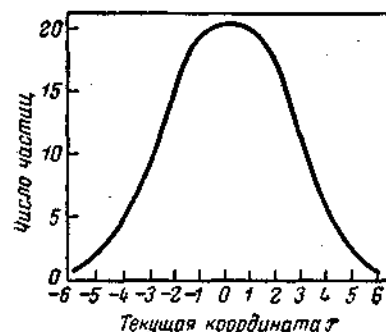


Рис. 1,2. Распределение частиц после шести шагов продольного смещения.

$$c = \frac{q_0}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) = c_{\max} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (1.26)$$

где q_0 — общее число частиц; $c_{\max}$ — максимальная концентрация, соответствующая $x = 0$.

будет показано ниже, вместо коэффициента D здесь следует использовать эффективную величину $D_{\text{эф}}$, учитывающую как обычную продольную диффузию молекул, так и другие диффузионные процессы.

Для определения значения коэффициента диффузии D вещества в бинарной газовой смеси имеется целый ряд соотношений [9], из которых наиболее распространенным является уравнение Джилленда:

$$D = \frac{0,0043T^{3/2}(1/M_1 + 1/M_2)^{1/2}}{P(V_1^{1/2} + V_2^{1/2})^2} \quad (1.27)$$

где M_1 и M_2 — молекулярные веса веществ; P — давление газа; V_1 и V_2 — мольные объемы компонентов газовой смеси при нормальных температурах кипения.

Наиболее точным из соотношений для расчета коэффициентов диффузии, по-видимому, следует считать уравнение, предложенное Гиддингсом [10]:

$$D = \frac{10^{-8}T^{3/2}(1/M_1 + 1/M_2)^{1/2}}{P(v_1^{1/2} + v_2^{1/2})^2} \quad (1.28)$$

где v_1 и v_2 определяются как суммы атомных и структурных инкрементов, значения которых приведены ниже:

C	16,5	He	2,88	Ag	16,1
H	1,98	H ₂	7,07	NH ₃	14,9
O	5,48	O ₂	16,6	H ₂ O	12,7
N	5,70	N ₂	17,9	SF ₆	69,7
Cl	19,5	CO	18,9		
S	17,0	CO ₂	26,9		
Ароматическое ядро —	20,2	Воздух	20,1		

Зависимость D от температуры при атмосферном давлении весьма удовлетворительно описывается соотношением

$$D = D_0 \left(\frac{T}{273}\right)^n \quad (1.29)$$

где D_0 соответствует 273 К, значения n приведены в литературе [11].

Сущность и классификация методов хроматографии

В основу той или иной классификации хроматографических методов могут быть положены различные характерные признаки процесса. Рассмотрим эти способы классификации и определим место различных вариантов газовой хроматографии в общем ряду хроматографических процессов. При этом следует учитывать, что в каждом случае существуют промежуточные методы и варианты, не укладывающиеся в рамки строгой классификации. Более того, именно такие промежуточные варианты часто оказываются весьма перспективными и даже единственно возможными для решения самых сложных задач анализа и определения физико-химических свойств веществ.

В зависимости от способа перемещения сорбатов вдоль слоя сорбента различают проявительный (элюиционный), фронтальный, вытеснительный методы и электрохроматографию.

Проявительный (элюиционный) метод заключается в том, что сорбаты переносятся через сорбционный слой потоком вещества (элюента), сорбирующегося хуже любого из сорбатов. В ходе проявительного анализа разделенные компоненты анализируемой смеси выделяются из хроматографической колонки в потоке элюента отдельными зонами, в промежутке между которыми (при достаточно четком разделении) из колонки выходит чистый элюент.

Процесс образования зон при разделении компонентов 1 и 2 методом проявительного анализа иллюстрирует рис. 1,3 а. Слева изображено положение пробы после ввода ее в колонку, справа — после выхода (элюирования) первого компонента. Если построить график, на оси ординат которого откладывать какое-либо свойство элюата (выходящего потока), зависящее от его состава, а на оси абсцисс — время или объем прошедшего через колонку потока, то для проявительного анализа этот график (хроматограмма) будет иметь вид, изображенный на рис. 1,3 б. Пик 1 на нем соответствует первому компоненту, пик 2 — второму.

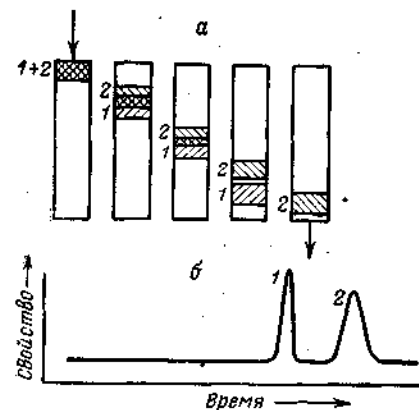


Рис. 1,3. Схема хроматографического разделения смеси двух компонентов (1 и 2):

а — положение зон компонентов в колонке; б — хроматограмма.

Основными преимуществами проявительного метода являются в следующем [12]:

1) сорбент непрерывно регенерируется элюентом, поэтому после выхода наиболее сильно сорбирующегося компонента пробы немедленно может быть начато разделение следующей смеси;

2) при выборе соответствующих условий компоненты могут быть практически полностью изолированы друг от друга и будут находиться лишь в смеси с элюентом;

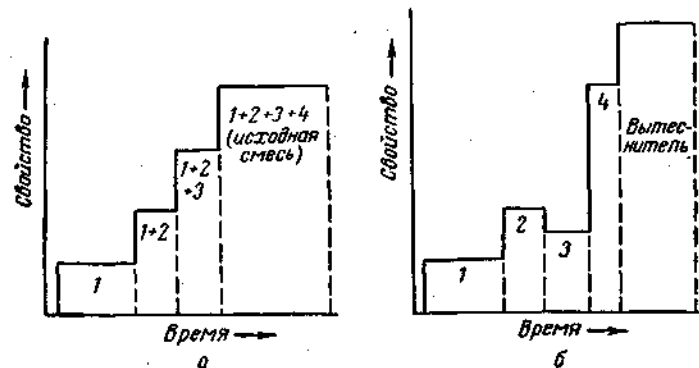


Рис. 1,4. Расположение зон при фронтальном (а) и вытеснительном (б) анализе (цифры соответствуют компонентам смеси).

3) если концентрация исследуемого компонента соответствует линейному участку изотермы сорбции, время элюирования компо-

нента при заданных условиях является постоянной величиной, которая может быть использована для целей идентификации.

К недостаткам метода относится необходимость использования значительных количеств элюента.

Проявительный анализ можно проводить как при постоянной температуре (изотермическая хроматография), так и при изменении температуры сорбента в процессе анализа по заданной программе (хроматография с программированием температуры). В последнем случае происходит изменение сорбционной емкости сорбента. Если в ходе разделения температура увеличивается, то высококипящие компоненты элюируются при более высоких температурах, чем низкокипящие, и, следовательно, будут удалены быстрее, чем при изотермическом режиме (так как коэффициент Генри, как правило, уменьшается при нагревании).

Фронтальный метод заключается в непрерывном пропускании исследуемой смеси через слой сорбента. При этом на сорбенте образуются зоны, содержащие последовательно увеличивающееся число компонентов, а из колонки вначале выходит порция наименее сорбирующегося вещества, а в конце анализа — порция, состав которой соответствует составу исходной смеси. На рис. 1,4 а схематически изображена зависимость свойства выходящего из колонки потока от времени для четырехкомпонентной смеси.

Достоинствами метода являются простота проведения опыта и отсутствие необходимости в элюенте.

К недостаткам фронтального метода относятся: необходимость регенерации сорбента после каждого разделения; возможность получения в чистом виде лишь части первого компонента.

Вытеснительный метод заключается в переносе разделяемой смеси потоком вещества (вытеснителя), сорбирующегося лучше любого из компонентов смеси *. В ходе вытеснительного анализа образуются отдельные примыкающие друг к другу зоны компонентов, которые располагаются в порядке увеличения их сорбируемости (рис. 1,4 б).

Недостатком вытеснительного метода является необходимость регенерации сорбента, а также то, что зоны отдельных компонентов вплотную примыкают друг к другу.

Метод термической десорбции является частным случаем вытеснительного метода, когда компоненты смеси движутся под влиянием перемещения температурного поля. Разделение происходит вследствие многократного повторения процессов вытеснения одних компонентов другими при движении смеси вдоль сорбционного слоя. При вытеснительном анализе все компоненты движутся по слою сорбента с одинаковой скоростью.

Электрохроматография — хроматографический процесс, при котором движение заряженных частиц осуществляется под действием

* Наглядное представление о процессе, происходящем при вытеснительном анализе, может быть получено на основе гидродинамической модели сорбционной колонки, предложенной Чмутовым [13].

приложенного напряжения. Скорость движения частиц определяется их массой и зарядом.

Существуют промежуточные методы, к которым относятся градиентная хроматография, хроматермография и хроматография без газа-носителя.

При *градиентной хроматографии* перемещение компонентов смеси происходит при одновременном воздействии потока элюента и движущейся концентрационной волны вытеснителя.

В процессе *хроматермографии* перемещение компонентов смеси происходит при одновременном воздействии потока элюента и изменяющегося во времени и пространстве температурного поля. Так, при стационарной хроматермографии (основной вариант) движение температурной волны и элюента направлено в одну сторону, а градиент температуры — в противоположную. Все компоненты перемещаются со скоростью движения температурной волны. Температура, при которой осуществляется перемещение компонента вдоль сорбционного слоя, называется характеристической температурой этого компонента.

Разновидностью хроматермографии является *теплодинамический метод*. Здесь роль элюента играют те компоненты непрерывно пропускаемой анализируемой смеси, для которых характеристические температуры ниже наименьшей температуры движущейся температурной волны.

Различные варианты *хроматографии без газа-носителя* также предусматривают непрерывное движение анализируемой смеси вдоль сорбционного слоя. В случае *вакантохроматографии* в колонку периодически вводятся небольшие порции практически несорбирующегося газа, что вызывает движение по колонке «вакансий» — зон, в которых отсутствуют по одному из компонентов анализируемой смеси. При этом скорость «вакансий» соответствует скорости отсутствующего в ней вещества.

В зависимости от природы процесса, обуславливающего распределение сорбатов между подвижной и неподвижной фазами, различают адсорбционную, распределительную, ионообменную, осадочную хроматографии и гель-хроматографию.

В *адсорбционной хроматографии* элементарным актом является адсорбция и разделение, основанное на различии в адсорбируемости компонентов смеси на данном адсорбенте.

В *распределительной хроматографии* элементарным актом является растворение и разделение, основанное на различии в растворимости сорбатов в подвижной и неподвижной фазах или на различии в стабильности образующихся комплексов.

В *ионообменной хроматографии* разделение основано на различии констант ионообменного равновесия.

В *осадочной хроматографии* разделение основано на различной растворимости осадков в подвижной фазе.

В *гель-хроматографии* разделение основано на различии в проницаемости молекул разделяемых веществ в гель (неподвижную

фазу) и обусловлено размерами этих молекул. Компоненты элюируются в порядке уменьшения их молекулярного веса.

В зависимости от агрегатного состояния подвижной и неподвижной фаз различают варианты газовой и жидкостной хроматографии.

Газовой хроматографией называется хроматографический процесс, в котором подвижной фазой является газ (или пар). Варианты газовой хроматографии — газо-адсорбционная и газо-жидкостная хроматографии, а также промежуточные методы.

В *газо-адсорбционной* (точнее — *газо-твердой*) хроматографии неподвижной фазой служит твердый адсорбент, а подвижной — газ.

В *газо-жидкостной* хроматографии неподвижной фазой служит жидкость, нанесенная на инертный носитель, а подвижной — газ.

К промежуточным методам относится *хроматография на модифицированном сорбенте*, основанная на том, что неподвижной фазой служит твердый адсорбент, модифицированный небольшим количеством жидкости. В этом случае играют роль как адсорбция на поверхности газ — твердое тело (и в определенной степени — на поверхности жидкость — твердое тело), так и растворимость в жидкости. Существуют и другие промежуточные варианты.

Жидкостной хроматографией называется хроматографический процесс, в котором подвижной фазой является жидкость.

В *жидкостно-жидкостной* хроматографии и подвижной, и неподвижной фазами служат жидкости.

В *жидкостно-адсорбционной* хроматографии неподвижной фазой служит твердый адсорбент, а подвижной — жидкость.

В жидкостной хроматографии также имеются промежуточные варианты.

Следует указать на некоторую условность термина «неподвижная фаза», поскольку адсорбент или абсорбирующая жидкость не всегда остаются неподвижными. Они могут перемещаться в том же направлении, что и подвижная фаза (но с другой скоростью), или в противоположном.

Промежуточным вариантом между газовой и жидкостной хроматографией является случай, когда подвижной фазой служит сжатый газ или сверхкритический флюид.

В зависимости от способов оформления процесса различают колоночную и плоскостную хроматографии.

Колоночная хроматография отличается тем, что процесс проводят в насадочной или капиллярной хроматографической колонке. В последнем случае метод называется *капиллярной хроматографией*. Насадочную колонку заполняют сорбентом (насадкой); внутреннюю стенку капиллярной колонки покрывают слоем жидкости или пылью адсорбента (либо пылью адсорбента или носителя, пропитанной жидкостью).

Плоскостная хроматография осуществляется на плоскости. Она включает хроматографию на бумаге и тонкослойную хроматографию; в последнем случае на стеклянную пластинку или пластинку из какого-либо другого материала наносят тонкий слой адсорбента.

Если метод используют для препаративного разделения значительных количеств веществ, то слой сорбента, естественно, не должен быть тонким: здесь речь идет о препаративно-слоевой хроматографии.

В зависимости от цели проведения хроматографического процесса различают аналитическую, неаналитическую, препаративную и промышленную хроматографии.

Аналитическая хроматография предназначена для определения качественного и количественного состава исследуемых смесей. Существуют два основных метода хроматографического определения состава смесей: 1) метод выходной кривой, основанный на непрерывном определении свойства выходящего из колонки потока как функции времени или объема пропущенного вещества; 2) метод слоя, заключающийся в определении изменения свойства смеси по длине сорбционного слоя.

Неаналитическая хроматография — метод исследования физико-химических характеристик веществ при использовании хроматографической аппаратуры и на основании параметров хроматографических зон.

Следует отметить, что имеются методики, осуществляемые с использованием хроматографической аппаратуры, но лишенные существенных элементов, присущих хроматографии (например, определение коэффициентов диффузии газов в полый хроматографической колонке, когда отсутствует процесс сорбции).

Препаративная хроматография применяется для выделения небольших количеств чистых компонентов (или узких смесей) в лабораторных условиях.

Промышленная хроматография используется для получения чистых веществ в значительных количествах.

Поскольку настоящая монография посвящена газовой хроматографии, ниже целесообразно кратко отметить особенности этого метода в целом и его основных вариантов.

К достоинствам газовой хроматографии следует отнести:

1) возможность идентификации и количественного определения индивидуальных компонентов сложных смесей;

2) возможность изучения различных свойств веществ и физико-химических взаимодействий в газах, жидкостях и на поверхности твердых тел;

3) высокую четкость разделения и малую продолжительность процесса, обусловленную низкой вязкостью подвижной фазы;

4) возможность исследования микропроб и автоматической записи получаемых результатов, обусловленную наличием высокочувствительных и маломинерционных приборов для определения свойств элюата;

5) возможность анализа широкого круга объектов — от легких газов до высокомолекулярных органических соединений и некоторых металлов;

6) возможность выделения чистых веществ в препаративном и промышленном масштабе.

Успехи газовой хроматографии, разработка автоматической аппаратуры и высокочувствительных детектирующих устройств для фиксации состава элюата в значительной степени способствовали развитию и других хроматографических методов. Так, в последние годы наблюдается скачок в развитии жидкостной хроматографии, связанный с использованием для этого метода модифицированной газо-хроматографической аппаратуры и применением методов подбора сорбентов и оптимальных условий анализа, разработанных для газовой хроматографии.

Варианты газовой хроматографии — газо-жидкостная и газо-адсорбционная хроматографии — имеют свои преимущества и недостатки, поэтому выбор наиболее эффективного способа анализа в каждом случае определяется характером конкретной задачи. Так, в начальный период развития газовой хроматографии анализировали только газы и легколетучие жидкости на колонках с сильными адсорбентами. Переход к газо-жидкостной хроматографии способствовал уменьшению коэффициента распределения Γ для более тяжелых сорбатов, в результате чего появилась возможность анализировать их хроматографическим методом. Использование неподвижных жидкостей самой разнообразной химической природы сделало газо-жидкостную хроматографию универсальным методом, позволяющим осуществлять разделение на основе различных видов физико-химических взаимодействий между сорбатами и растворителями. Кроме того, линейность изотерм растворения обеспечивала получение практически симметричных пиков сорбатов (при правильном подборе условий процесса). Однако существенные ограничения, связанные с летучестью неподвижных жидкостей, не позволяли проводить высокотемпературные процессы разделения высококипящих веществ ни в аналитическом, ни в препаративном вариантах. Поэтому дальнейшее развитие газо-адсорбционной хроматографии с применением однороднопористых адсорбентов различной химической природы было необходимо для обеспечения дальнейших успехов газовой хроматографии как метода анализа и исследования высококипящих соединений. Кроме того, используя высокочувствительные детекторы для определения микропримесей, можно не опасаться неблагоприятного влияния испарения неподвижной фазы на характеристики детектора.

Разумеется, приведенная выше классификация хроматографических методов не может считаться исчерпывающей. Так, в газовой хроматографии широкое распространение получают комплексные методы. Из них наиболее важными являются *реакционная газовая хроматография* (сочетание химических превращений и хроматографического процесса) и *хромато-масс-спектрометрия* (последовательное соединение хроматографической колонки и масс-спектрометра с получением полных или частичных масс-спектров для каждого из компонентов исследуемой смеси).

Из определения вариантов газовой хроматографии следует, что для проведения процесса необходимо использовать газ-носитель

(газовая фаза), неподвижную жидкость (жидкая фаза) и твердый носитель или адсорбент (твердая фаза).

Газ-носитель является подвижной фазой, он служит для элюирования компонентов пробы через колонку.

Рекомендуется обозначать линейную скорость газа в колонке (в расчете на единицу площади поперечного сечения трубки) буквой α и выражать ее в см/с. Объемная скорость V_α (расход) — объем газа-носителя (в мл), проходящего через сечение колонки за 1 мин. Скорости измеряют на выходе из колонки. Если объемная скорость измеряется жидкостным расходомером, необходимо вводить поправку на давление насыщенного пара жидкости, находящейся в расходомере (обычно воды):

$$V_\alpha = V_{\alpha, p} \frac{P_0 - P_v}{P_0} \cdot \frac{T}{T_p} \quad (I.30)$$

где $V_{\alpha, p}$ — показание расходомера, мл/мин; P_0 — давление на выходе из колонки; P_v — давление пара жидкости, находящейся в расходомере, при температуре расходомера T_p ; T — абсолютная температура колонки.

Обычно в качестве газа-носителя используют гелий, аргон, водород, двуокись углерода, азот или воздух. В некоторых случаях рекомендуется использовать водяной пар, а также органические пары.

Неподвижной фазой в газо-жидкостной хроматографии служит практически нелетучая при температуре колонки жидкость (если не учитывать особых случаев), нанесенная на твердый носитель и растворяющая компоненты разделяемой смеси. Масса (в г) неподвижной жидкости, приходящейся на 100 г твердого носителя, называется степенью пропитки (в вес. %). Иногда степень пропитки определяют в расчете на 100 мл твердого носителя.

Твердым носителем обычно служит практически инертное твердое вещество (измельченный кирпич, соответствующим образом обработанная глина и т. д.), на которое наносят неподвижную жидкость. В капиллярных колонках твердым носителем служат внутренние стенки капилляров.

В качестве **адсорбента** — пористого твердого вещества — в газовой хроматографии обычно используют окись алюминия, силикагели, синтетические цеолиты и активированные угли; в последнее время широко применяют пористые полимеры.

Масса адсорбента или пропитанного неподвижной жидкостью твердого носителя (в г), приходящегося на 1 мл объема насадочной колонки, называется **плотностью набивки**.

Аппаратурное оформление процесса *

Прибор для проведения газохроматографического процесса называется газовым хроматографом (рис. I.5). Дозатор служит для ввода в хроматографическую колонку газовой, жидкой или твердой пробы.

* Подробно об аппаратурном оформлении процесса см. гл. III.

Пробу можно вводить либо непосредственно в поток газа-носителя (например, шприцем), либо в ограниченный объем, из которого она транспортируется газовым потоком в колонку. Разделение компонентов происходит в хроматографической колонке 2.

Рекомендуются следующие обозначения параметров колонки: L — длина, см; S — сечение, см²; κ — доля объема колонки, занимаемая газовой фазой; κ_1 — доля объема колонки, занимаемая жидкой фазой (в газо-жидкостной хроматографии) или твердым адсорбентом (в газо-адсорбционной хроматографии $\kappa_1 = 1 - \kappa$); W_{κ} — объем неподвижной жидкости в колонке, см³; W_r — объем газовой фазы, см³; W_t — объем твердого носителя, см³. Значения W_{κ} и W_r вычисляют по формулам:

$$W_{\kappa} = \kappa_1 LS \quad (I.31)$$

$$W_r = \kappa LS \quad (I.32)$$

Обычно насадочные колонки имеют длину от 1 до 10 м и внутренний диаметр 3—6 мм. Капиллярная колонка представляет собой трубку длиной обычно 25—100 м с внутренним диаметром 0,2—0,5 мм, изготовленную из нержавеющей стали, стекла, меди, полимерных материалов и т. д.

Поскольку основным способом определения состава анализируемой смеси в газовой хроматографии является метод выходной кривой, после колонки устанавливается детектор 3 (рис. I.5), фиксирующий изменения состава выходящей из колонки смеси (элюата).

Дифференциальный детектор фиксирует концентрацию компонентов в газе-носителе, интегральный детектор непрерывно фиксирует общее количество элюируемых сорбатов (с начала опыта). Соответственно кривые, записываемые на ленте регистратора 4, называются дифференциальными или интегральными хроматограммами.

Существуют различные виды детектирования:

- 1) измерение разности между значениями теплопроводности элюата и чистого элюента (катарометром, или детектором по теплопроводности);
- 2) измерение разности между значениями плотности элюата и чистого элюента (плотномером);
- 3) измерение тока ионизации молекул элюата (ионизационным детектором, используемым в различных модификациях);
- 4) измерение температуры пламени, в котором сгорает элюат (пламенным или микропламенным детектором);
- 5) измерение теплоты сгорания элюата (термохимическим детектором, или детектором по теплоте сгорания);
- 6) измерение тока ионизации пламени, в котором сгорает элюент (пламенно-ионизационным детектором, используемым в нескольких модификациях);

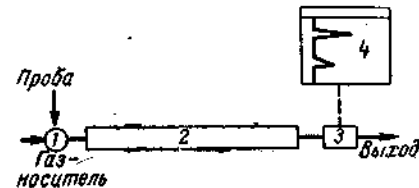


Рис. I.5. Схема хроматографа: 1 — дозатор; 2 — колонка; 3 — детектор; 4 — регистратор.

7) измерение объема вещества, поступающего в бюретку (азотометр) со щелочью (типичный пример интегрального детектора); газом-носителем служит двуокись углерода, понижение уровня щелочи в бюретке соответствует общему объему элюируемых веществ, поскольку элюент поглощается щелочью.

В последние годы разработаны новые варианты детектирующих устройств, из которых наибольший интерес представляют так называемые селективные детекторы, обладающие повышенной чувствительностью к анализируемым веществам определенного строения.

Современный газовый хроматограф часто бывает оснащен счетно-решающим устройством (иногда такое устройство обслуживает одновременно несколько хроматографов), которое, получив сигнал от детектора, осуществляет качественную и количественную расшифровку результатов анализа и выдает данные по содержанию (в %) индивидуальных компонентов.

Теории хроматографии

В задачу теории хроматографии входит установление законов движения и размытия хроматографических зон. Основными факторами, положенными в основу классификации теорий хроматографии, являются характер изотермы сорбции и скорость установления равновесия.

В зависимости от характера изотермы сорбции различают теории линейной и нелинейной хроматографии.

Теория линейной хроматографии рассматривает процессы, которые описываются линейной изотермой сорбции. Практическое осуществление такого процесса позволяет получать симметричные (относительно точки с максимальной концентрацией) полосы компонентов.

Теория нелинейной хроматографии описывает процессы, которые характеризуются выпуклой или вогнутой изотермой и приводят к образованию асимметричных зон.

В зависимости от того, учитывается или нет скорость установления равновесия, различают теории идеальной и неидеальной хроматографии.

Теория идеальной (равновесной) хроматографии основана на допущении мгновенного установления равновесия между фазами, т. е. на предположении, что скорости внешней и внутренней диффузии весьма значительны. Ценность такого допущения заключается в том, что оказывается возможным определить законы движения центра хроматографической полосы.

Теория неидеальной хроматографии рассматривает реальный процесс и учитывает скорость установления равновесия.

На рис. 1,6 изображены контуры зон, описываемых соответствующими теориями.

Линейная хроматография. Остановимся подробнее на теории линейной хроматографии, поскольку обычно хроматографический

процесс стремятся проводить в условиях, соответствующих линейной области изотермы сорбции. Следует различать три основных способа описания хроматографического процесса. В первом варианте слой

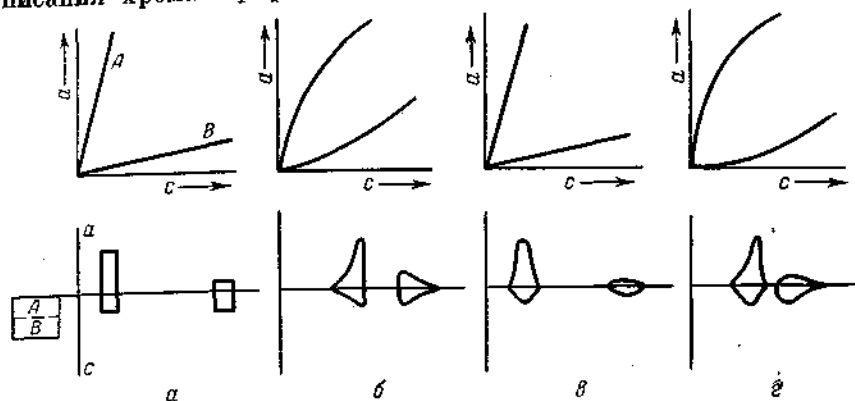


Рис. 1,6. Классификация теорий хроматографии, формы изотерм и соответствующие им контуры зон:

а — линейная идеальная хроматография; б — нелинейная идеальная хроматография; в — линейная неидеальная хроматография; г — нелинейная неидеальная хроматография (по Мартину) [3].

сорбента рассматривают как макроскопически однородную среду, причем в основе расчета лежит изучение процессов, происходящих с большим числом молекул. Это так называемый *метод материального баланса*, или *метод макроскопических постоянных*. Если основное внимание уделяется процессам, происходящим с отдельно взятой молекулой, и изучается скорость ее перемещения из одной фазы в другую и вдоль слоя, то мы имеем дело со *стохастической теорией*. Метод материального баланса и стохастическая теория весьма близки, поэтому их часто объединяют под названием теории скоростей. Наконец, слой сорбента можно рассматривать как последовательность элементарных ступеней, на каждой из которых устанавливается равновесие между фазами. В этом случае имеют дело с *теорией тарелок*.

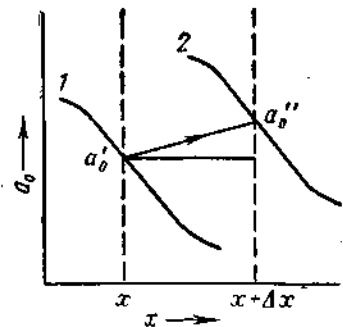


Рис. 1,7. Распределение концентраций вещества вдоль слоя: 1 — в момент времени t ; 2 — в момент времени $t + \Delta t$.

Наиболее ясное представление о влиянии сорбции на скорость перемещения хроматографической зоны может быть получено в результате рассмотрения теории равновесной хроматографии. Для вывода соотношения между скоростью полосы и значением сорбции воспользуемся простым методом, предложенным Жуховицким [14].

Пусть в колонке единичного сечения в любой момент времени существует равновесие между концентрацией данного вещества в подвижной и неподвижной фазах и пусть отсутствует эффект расширения полосы вследствие продольной диффузии. В момент t распределение концентраций вдоль трубки описывается кривой 1 (рис. 1,7). За время Δt полоса передвинется так, что точка с концентрацией a_0' займет положение a_0'' на кривой 2 (a_0 — количество рассматриваемого вещества в единице объема колонки).

Объем подвижной фазы, прошедшей за время Δt через сечение, перпендикулярное оси колонки, равен $V_\alpha \Delta t$ (где V_α — объемная скорость потока, численно равная линейной скорости α , так как $S = 1$). Количество прошедшего через сечение растворенного вещества равно $V_\alpha \Delta t c'$ (где c' — концентрация вещества в подвижной фазе). За этот же промежуток времени через сечение, отстоящее от первого на расстояние Δx , пройдет количество вещества, равное $V_\alpha \Delta t c''$ (где c'' — концентрация в подвижной фазе).

Составляя уравнение материального баланса, получим:

$$V_\alpha \Delta t (c' - c'') = \Delta x (a_0' - a_0'')$$

или

$$V_\alpha \Delta t \Delta c = \Delta x \Delta a_0$$

откуда

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{V_\alpha}{\Delta a_0 / \Delta c} \quad (1.33)$$

Если промежуток времени Δt достаточно мал, то уравнение (1,33) можно записать в виде:

$$u = \frac{V_\alpha}{da_0/dc} \quad (1.34)$$

где $u = dx/dt$ — линейная скорость движения полосы компонента.

Нетрудно показать, что

$$a_0 = \alpha x_1 + c x_2 \quad (1.35)$$

где a и c — количество компонента в единице объема неподвижной и подвижной фаз.

При линейном характере изотермы сорбции производная в знаменателе правой части уравнения (1,34) является величиной постоянной и равна Γ_0 — общему коэффициенту Генри

$$a_0 = \Gamma_0 c$$

$$\Gamma_0 = \frac{\text{Масса определяемого вещества в 1 мл объема колонки, г}}{\text{Концентрация определяемого вещества в газовой фазе, г/мл}}$$

Тогда для колонки единичного сечения

$$u = \frac{V_\alpha}{\Gamma_0}$$

В общем виде

$$u = \frac{V_\alpha}{\Gamma_0 S} = \frac{\alpha}{\Gamma_0} \quad (1.36)$$

Из уравнения (1,35) следует, что

$$\Gamma_0 = \Gamma x_1 + x_2 \quad (1.37)$$

где Γ — истинный коэффициент Генри, а в случае распределительной хроматографии — коэффициент распределения

$$\Gamma = \frac{\text{Концентрация вещества в неподвижной жидкости, г/мл}}{\text{Концентрация вещества в газовой фазе, г/мл}}$$

Истинная линейная скорость движения газа-носителя составляет

$$\alpha' = \frac{\alpha}{x} \quad (1.38)$$

$$u = \frac{\alpha'}{(\Gamma x_1/x) + 1} = \frac{\alpha'}{\Gamma' + 1} \quad (1.39)$$

где $\Gamma' = \Gamma x_1/x$ — отношение сорбционных емкостей неподвижной и подвижной фаз — частный коэффициент Генри.

Из вышеизложенного следует, что в условиях, соответствующих линейной изотерме сорбции, форма хроматографической полосы в процессе ее перемещения не изменяется.

Выпуклая изотерма (к оси ординат a) означает, что области с низкими концентрациями компонента перемещаются медленнее областей с более высокими концентрациями. В результате происходит размытие тыла полосы (образование «хвостов»). При вогнутой изотерме происходит преимущественное размытие фронта полосы (см. рис. 1,6). Совершенно очевидно, что в условиях, вызывающих асимметрию полос, качество разделения зон хуже, поэтому справедливо стремление исследователей работать в условиях, отвечающих линейной области изотермы сорбции*.

Возможность проведения опыта в области линейной изотермы является одним из важнейших преимуществ газо-жидкостной хроматографии, в значительной степени способствовавшим ее широкому распространению. Программируя температуру или используя хроматографию, также можно получить симметричные пики.

Отношение линейной скорости u компонента к скорости α' газа-носителя может быть выражено через время t_c пребывания молекулы вещества в сорбированном состоянии и время t_r пребывания в газовой фазе (прием, используемый стохастической теорией):

$$\frac{u}{\alpha'} = \frac{t_r}{t_r + t_c} = \frac{1}{(t_c/t_r) + 1}$$

Поскольку отношение t_c/t_r соответствует величине Γ' , то, учитывая уравнение (1,36), получим

$$u = \frac{\alpha'}{\Gamma' + 1} = \frac{\alpha}{\Gamma_0}$$

* В случае препаративной хроматографии, однако, может оказаться удобной работа в нелинейной области изотермы. Этот вопрос будет рассмотрен в гл. VIII.

Таким образом, для линейной идеальной хроматографии метод материального баланса [см. уравнение (I,39)] и стохастическая теория дают одинаковые результаты.

Если для линейной идеальной хроматографии допустить продольную диффузию в газовой фазе, то распределение концентраций будет описываться уравнением (I,26) с той лишь разницей, что начало координат станет перемещаться вдоль слоя со скоростью движения центра зоны. При этом вместо величины D следует записать $D(I' + 1)$, поскольку в газовой фазе находится лишь $1/(I' + 1)$ часть всех молекул анализируемого компонента.

Таким образом

$$c = c_{\max} \exp \left[-\frac{x^2 (I' + 1)}{4Dt} \right] \quad (I,40)$$

Если же считать начало координат неподвижным, то

$$c = c_{\max} \exp \left[-\frac{(x - x_0)^2 (I' + 1)}{4Dt} \right] \quad (I,41)$$

где x_0 — координата точки, соответствующей максимальной концентрации.

Перейдем к рассмотрению неравновесного процесса (неидеальной хроматографии), т. е. учтем влияние скорости сорбции на размытие хроматографической полосы. Очевидно, в то время как часть молекул анализируемого компонента будет диффундировать к сорбенту и внутрь него, остальные молекулы, увлекаемые потоком газа-носителя, переместятся на некоторое расстояние вдоль колонки. Это приведет к дополнительному размытию полосы, степень которого зависит от скорости внешней и внутренней диффузии молекул.

Рис. I,8. Схема массопердачи через проницаемую перегородку.

При решающей роли внешней диффузии время сорбции определяется [см. уравнение (I,6)] величиной $1/\beta$, которую называют *характеристическим временем сорбции* (или *временем релаксации*). Теория идеальной хроматографии как раз и исходит из допущения, что величина β [см. уравнение (I,6)], а также величина k_2 [см. уравнение (I,7)] бесконечно велики. Ввиду малой скорости внешней диффузии мерой переноса вещества [15] вдоль слоя сорбента за время $1/\beta$ может служить величина $\Delta x = \alpha'/\beta$. Допустим, что смещение молекул произошло не по указанной причине, а вследствие обычной продольной диффузии в газовой фазе. Тогда эффективный коэффициент диффузии можно определить из уравнения Эйнштейна:

$$D_{\text{эфф}} = k \frac{(\Delta x)^2}{\Delta t} = k \frac{(\alpha')^2}{\beta} \quad (I,42)$$

Чтобы получить наглядно представление о влиянии неравновесности процесса на степень размытия полосы, рассмотрим механизм

массопердачи через проницаемую перегородку (рис. I,8). Поток q вещества переходит из среды I в среду II через проницаемую перегородку толщиной δ . Обозначим концентрацию в среде I через c_I , концентрацию в среде II — через c_{II} . Концентрации у поверхности стенки будут соответственно c'_I и c'_{II} .

Тогда в стационарном состоянии

$$q = \beta' (c_I - c'_I) = D_{\text{внутр}} \frac{c'_I - c'_{II}}{\delta} = \beta'_I (c'_{II} - c_{II})$$

где β' и β'_I — поверхностные кинетические коэффициенты; $D_{\text{внутр}}$ — коэффициент диффузии через стенку.

Отсюда по аналогии с процессом теплопередачи:

$$\left. \begin{aligned} c_I - c'_I &= q \frac{1}{\beta'} \\ c'_I - c'_{II} &= q \frac{1}{D_{\text{внутр}}/\delta} \\ c'_{II} - c_{II} &= q \frac{1}{\beta'_I} \end{aligned} \right\} \quad (I,43)$$

Сложив выражения (I,43), получим:

$$c_I - c_{II} = q \left(\frac{1}{\beta'} + \frac{1}{D_{\text{внутр}}/\delta} + \frac{1}{\beta'_I} \right) \quad (I,44)$$

Поскольку в процессе хроматографического разделения происходит поглощение вещества во всем объеме сорбента, то в уравнение (I,44) следует ввести объемные кинетические коэффициенты β'' и β'_I . Отношение β''/β' , если считать, что зерно сорбента имеет форму шара диаметром δ , равно отношению поверхности шара к его объему, умноженному на долю объема, занятого сорбентом:

$$\beta'' = \beta' \frac{\kappa_1 \pi \delta^2}{(1/6) \pi \delta^3} = \beta' \frac{6\kappa_1}{\delta}$$

Таким образом, уравнение (I,44) с точностью до постоянных множителей можно записать так:

$$c_I - c_{II} = q \left(\frac{1}{\beta''} + \frac{\delta^2}{D_{\text{внутр}}} + \frac{1}{\beta'_I} \right) \quad (I,45)$$

Отбросив последнее слагаемое выражения в скобках (поскольку нас интересует переход молекул к стенке и диффузия внутри нее), общий кинетический коэффициент сорбции можно представить в виде

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{\beta''} + \frac{\delta^2}{D_{\text{внутр}}}$$

Подставив значение β в уравнение (I,42), получим эффективный коэффициент диффузии при учете внешней и внутренней диффузии:

$$D_{\text{эфф}} = \frac{\alpha^2}{\beta''} + \frac{\delta^2 \alpha^2}{D_{\text{внутр}}}$$

Таким образом, влияние внешней и внутренней диффузии на размытие хроматографических полос идентично влиянию продольной диффузии в газовой фазе. Тогда эффективный коэффициент диффузии с учетом продольной составляющей можно представить в виде

$$D_{\text{эфф}} = D_{\text{прод}} + \delta^2 / \alpha^2 + \frac{\delta^2 \alpha^2}{D_{\text{внутр}}} \quad (1.46)$$

так как, согласно экспериментальным данным, $\beta^* = \alpha^{1/2} / \delta^{1/2}$. Поскольку подвижной фазой является газ, величина $D_{\text{прод}}$ пропорциональна коэффициенту диффузии в газовой фазе D . В газо-жидкостной хроматографии $D_{\text{внутр}}$ соответствует коэффициенту диффузии в жидкости $D_{\text{ж}}$, а δ — толщине $d_{\text{л}}$ пленки жидкости.

Следует учитывать еще один вид диффузии, связанный с распределением скоростей газа-носителя по сечению трубки. При разделении компонентов в капиллярной колонке график распределения скоростей по сечению, как известно из гидродинамики, представляет собой параболу с максимумом в центре колонки. В этом случае также происходит размытие полос, связанное с так называемой *динамической диффузией*, которая в основном и определяет ширину полосы в капиллярной хроматографии. При разделении компонентов в насадочной колонке сопротивление потоку вблизи стенки меньше, чем в центре, поэтому скорость газа у стенок выше. Совершенно очевидно, что это вызывает неравномерное распределение концентрации по сечению и, следовательно, поперечный диффузионный поток. Это явление носит название *стеночного эффекта*. Естественно, что выравнивание концентраций по сечению уменьшает влияние динамической диффузии и стеночного эффекта, а также эффекта, вызываемого неравномерностью движения газа по различным каналам (между зернами в насадочной колонке). Поэтому в данном случае следует стремиться к увеличению коэффициента диффузии в газовой фазе.

Распределение скоростей по сечению капиллярной колонки подчиняется закону:

$$\alpha = 2\alpha_{\text{ср}} \left(1 - 4 \frac{y^2}{d^2} \right) \quad (1.47)$$

где $\alpha_{\text{ср}}$ — средняя скорость потока; y — расстояние от оси трубки; d — диаметр трубки.

Максимальная скорость, соответствующая $y = 0$, составляет

$$\alpha_{\text{макс}} = 2\alpha_{\text{ср}}$$

Эффективный коэффициент динамической диффузии

$$D_{\text{эфф. дин}} = k \frac{(\Delta x)^2}{\Delta t} = k \frac{(\Delta \alpha)^2 (\Delta t)^2}{\Delta t} = k (\Delta \alpha)^2 \Delta t \quad (1.48)$$

где $\Delta \alpha$ — разность между местной и средней скоростями, например $\alpha_{\text{макс}} - \alpha_{\text{ср}} = \Delta \alpha = \alpha_{\text{ср}}$.

За промежуток времени Δt произойдет поперечное перемещение молекулы на расстояние $\Delta d \sim d$, причем $\Delta t = d^2 / D$ (с точностью до постоянных множителей). Отсюда, поскольку $\Delta \alpha \sim \alpha$

$$D_{\text{эфф. дин}} = \frac{d^2 \alpha^2}{D} \quad (1.49)$$

Аналогичная зависимость справедлива и при наличии стеночного эффекта.

Еще одной причиной расширения хроматографических зон в насадочной колонке является диффузия слабо сорбирующегося вещества в непродуваемые газовые полости между частицами сорбента. Жуховицкий и Туркельтауб [15] трактуют такой процесс как поглощение вещества сорбентом при $\Gamma_0 = \kappa_1 + \kappa$. Поскольку размер полостей определяется диаметром зерен сорбента, то по аналогии с уравнением (1.46) можно записать, что

$$D_{\text{эфф}} \sim \frac{d_s^2 \alpha^2}{D} \quad (1.50)$$

где d_s — диаметр зерна сорбента.

В насадочной колонке происходит дополнительное размытие полосы, обусловленное завихрением потока около частиц сорбента, или так называемой *вихревой диффузией*. Молекула данного компонента движется в потоке подвижной фазы не параллельно оси колонки, а по сложной траектории, форма которой существенно зависит от диаметра зерен d_s .

Поскольку

$$\Delta t = \frac{\Delta x}{\alpha} \quad \text{и} \quad \Delta x \sim d_s$$

то

$$D_{\text{эфф. вихр}} \sim d_s \alpha \quad (1.51)$$

Следует отметить, что в литературе имеются данные, подвергающие сомнению справедливость последнего соотношения. Некоторые авторы предлагают вообще не учитывать влияние вихревой диффузии, в других работах утверждается, что $D_{\text{эфф. вихр}} \sim d_s$. Наибольшего внимания заслуживает так называемая «сопряженная» теория Гиддингса [16], из которой следует, что соответствующие значения эффективного коэффициента диффузии определяются не только диаметром зерна, но и диффузией в газовые полости (называемой, в общем, поперечной диффузией):

$$\frac{1}{D_{\text{эфф}}} = \frac{\kappa}{\lambda d_s \alpha} + \frac{2D\kappa}{\omega d_s^2 \alpha^2} \quad (1.52)$$

где λ и ω — константы.

Естественно, что при высоких скоростях влияние второго слагаемого уменьшается и становится справедливым соотношение (1.51).

Строгий учет основных факторов, влияющих на размытие полосы в насадочной колонке, позволяет получить следующее уравнение*:

$$\frac{2D_{эфф}}{\alpha} = \left[\frac{1}{2\lambda d_s} + \frac{D}{\omega d_s^2 \alpha} \right]^{-1} + \frac{2\gamma D \kappa}{\alpha} + b_1 \frac{F'}{(F'+1)^2} \cdot \frac{d_n^2}{D \kappa} \alpha +$$

$$+ b_2 \frac{(F')^2}{(F'+1)^2} \cdot \frac{d_s^{3/2}}{D^{1/2}} \alpha^{1/2} + b_3 \frac{d^3}{D} \alpha = \left[\frac{1}{A} + \frac{1}{F \alpha} \right]^{-1} +$$

$$+ \frac{B}{\alpha} + C_1 \alpha + C_2 \alpha^{1/2} + E \alpha \quad (I,53)$$

где λ — коэффициент неоднородности насадки; d_s — диаметр зерна; d_n — толщина пленки; γ — коэффициент извилистости; b_1, b_2, b_3 — константы.

В первом члене правой части $A = 2\lambda d_s$ учитывает вихревую диффузию, $F\alpha$ — диффузию в газовой полости, второй член B/α обусловлен продольной молекулярной диффузией, третий $C_1\alpha$ — внутренидиффузионной массопередачей, четвертый $C_2\alpha^{1/2}$ — внешней диффузией и пятый $E\alpha$ — стеночным эффектом.

Сумма первых трех членов при $b_1 = 8/\pi^2$ и $1/F\alpha = 0$ была использована в работе ван-Димтера и др. [17] для описания процесса размытия полос в газо-жидкостной хроматографии. Член с C_2 имеет особое значение в газо-адсорбционной хроматографии [18].

Для капиллярной колонки, согласно Голею [19, 20]:

$$2 \frac{D_{эфф}}{\alpha} = \frac{2D}{\alpha} + 0,01 \frac{1+6F'+11(F')^2}{(1+F')^2} \cdot \frac{d^3}{D} \alpha = \frac{B}{\alpha} + C_3 \alpha \quad (I,54)$$

Второе слагаемое (с C_3) в правой части соответствует вкладу динамической диффузии. В уравнение (I,54) можно ввести член с C_1 [см. уравнение (I,53)] при $b_1 = (1/6 \cdot \kappa_1/\kappa \cdot d/d_n)^2$.

Таким образом, распределение концентраций вдоль слоя сорбента описывается уравнением (I,40) при замене коэффициента диффузии D на эффективный коэффициент $D_{эфф}$, определяемый соотношениями (I,53) или (I,54).

Перейдем теперь к рассмотрению процесса распределительной хроматографии, исходя из теории тарелок, и воспользуемся для этого моделью машины Крэга, описанной Кейлемансом [3]. Возьмем делительную воронку и заполним ее равными объемами несмешивающихся жидкостей A и B , первая из которых соответствует подвижной фазе, а вторая — неподвижной. Затем поместим в воронку немного третьего вещества B , растворимость которого в обеих жидкостях одинакова. При перемешивании произойдет распределение вещества B между двумя фазами ($F' = F = 1$). Перенесем жидкость A в другую воронку, заполненную таким же количеством чистой жидкости B . Тогда половина растворенного в жидкости A вещества B перейдет в жидкость B . Одновременно в первую воронку поместим

* Как будет показано ниже, $2D_{эфф} \kappa/\alpha = H$, высоте, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ). Поэтому уравнение (I,53) носит название уравнения ВЭТТ.

новую порцию жидкости A , при этом в нее перейдет половина из оставшегося в воронке растворенного вещества B . Если продолжить этот процесс, используя семь воронок, то распределение, например, 64 частиц вещества B по воронкам можно представить в виде таблицы

№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7
64						
32	32					
16	32	16				
8	24	24	8			
4	16	24	16	4		
2	10	20	20	10	2	
1	6	15	20	15	6	1

Такое распределение будет совпадать с распределением частиц при продольной диффузии и, следовательно, при достаточно большом числе воронок будет приближаться к распределению Гаусса. Аналогичное явление будет наблюдаться при любом другом значении F' , но для того, чтобы установить это, потребуется лишь большее число воронок. Совершенно очевидно, если ввести в первую воронку не одно вещество, а смесь двух компонентов с различными F' , то при достаточно большом числе равновесных ступеней вещества могут быть практически полностью разделены.

Описанная модель дает наглядное представление о расширении полосы при прохождении ее вдоль слоя сорбента. Однако недостатком модели является то, что происходящий процесс является периодическим, в то время как для хроматографии характерно непрерывное перемещение подвижной фазы. Поэтому для расчета целесообразно использовать модель, представляющую собой систему последовательно соединенных барботеров единичного объема, равные части которых κ_1 заполнены неподвижной жидкостью B . Поток газа A , содержащего определяемый компонент B , пропускается через барботеры непрерывно, причем выполняются условия идеальной хроматографии, т. е. допускают, что скорость массопередачи между фазами весьма велика.

Составим уравнение материального баланса процесса. Пусть в сосуд i из сосуда $i-1$ поступает объем dV газа с концентрацией компонента B , равной c_{i-1} . Разность между входящим ($c_{i-1} dV$) и выходящим ($c_i dV$) количеством вещества B расходуется на повышение концентрации его в подвижной (κdc_i) и неподвижной ($\kappa_1 da_i$) фазах. Таким образом:

$$(c_{i-1} - c_i) dV = \kappa dc_i + \kappa_1 da_i$$

и, так как $a_i = Fc_i$ и $F_0 = F\kappa_1 + \kappa$

$$\frac{dc_i}{dV} = \frac{c_{i-1} - c_i}{F_0}$$

Если анализируемое вещество было введено вначале лишь в первый сосуд, то решение последнего уравнения будет иметь вид:

$$c_i = c_0 \frac{e^{-V/\Gamma_0} (V/\Gamma_0)^i}{i!} \quad (1,55)$$

где c_0 — концентрация компонента в газовой фазе первого барботера в момент ввода пробы.

Пусть общее число сосудов равно $n + 1$. Тогда окончательно распределение концентраций

$$c_n = c_0 \frac{e^{-V/\Gamma_0} (V/\Gamma_0)^n}{n!} \quad (1,56)$$

Анализ этого уравнения показывает, что максимальная концентрация соответствует $V/\Gamma_0 = n$ и равна

$$c_{\max} = c_0 \frac{e^{-n} n^n}{n!}$$

Следовательно, максимум зоны пройдет через последний сосуд, когда через него будет пропущен объем газа, равный $n\Gamma_0$. Этот объем называют *удерживаемым объемом компонента* и обозначают $V_{уд}$.

Уравнение (1,56) можно привести к виду:

$$c_n = \frac{c_0}{V 2\pi V/\Gamma_0} \cdot \exp \left\{ -\frac{(n - V/\Gamma_0)^2}{2V/\Gamma_0} \right\} \quad (1,57)$$

Если объем сосуда равен не единице, а HS (где H — высота, а S — площадь сечения), то

$$c_n = \frac{c_0}{V 2\pi V/H S \Gamma_0} \cdot \exp \left\{ -\frac{(n - V/H S \Gamma_0)^2}{2V/H S \Gamma_0} \right\} = c_{\max} \exp \left\{ -\frac{(n - V/H S \Gamma_0)^2}{2V/H S \Gamma_0} \right\} \quad (1,58)$$

Таким образом, чтобы максимальная концентрация компонента соответствовала последней ступени разделения, т. е. чтобы экспоненциальный множитель уравнения (1,58) стал равен единице, через систему необходимо пропустить объем газа-носителя

$$V_{уд} = n H S \Gamma_0 \quad (1,59)$$

где $H S \Gamma_0$ — эффективный объем теоретической тарелки.

Хроматографический процесс на слое сорбента протекает аналогично. Пусть колонка состоит из n секций*, каждая из которых представляет собой равновесную ступень разделения (т. е. концентрация компонента в газе, выходящем из секции i , равновесна со средней концентрацией в жидкой фазе, находящейся в этой секции). Тогда после пропускания через колонку объема газа-носителя $V_{уд} = L S \Gamma_0$ из нее начнет элюироваться часть зоны, содержащей максимальное количество определяемого вещества. Отметим сразу, что

* Считаем, что n велико и можно допустить $n \approx n + 1$.

удерживаемый объем зависит лишь от размеров колонки и значения Γ_0 и может служить характеристикой определяемого компонента при анализе только на данной колонке. (Здесь не учитывается влияние сжимаемости газа, о чем речь будет идти ниже.)

Нетрудно показать, что уравнение (1,58) можно привести к виду:

$$c = c_{\max} \cdot \exp \left\{ -\frac{(nH - V/H S \Gamma_0)^2}{2VH/H S \Gamma_0} \right\} = c_{\max} \cdot \exp \left[-\frac{(L - x)^2}{2xH} \right] \quad (1,60)$$

где n — число теоретических тарелок; H — высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ); x — расстояние от начала колонки до точки, в которой концентрация равна c .

Поскольку $x \approx L$

$$c = c_{\max} \cdot \exp \left[-\frac{(L - x_0)^2}{2LH} \right] \quad (1,61)$$

В общем виде распределение концентраций в газовой фазе вдоль колонки определяется соотношением

$$c = c_{\max} \cdot \exp \left[-\frac{(x - x_0)^2}{2x_0H} \right] \quad (1,62)$$

где x_0 — координата центра полосы.

Сравнив уравнения (1,62) и (1, 41) и заменив D на $D_{эфф}$, получим

$$\frac{2D_{эфф}t}{\Gamma_0 + 1} = x_0H$$

При элюировании центра полосы

$$\frac{2D_{эфф}t_{уд}}{\Gamma_0 + 1} = LH$$

где $t_{уд}$ — время удерживания.

Так как $L/t_{уд} = u$, то

$$H = \frac{2D_{эфф}}{u(\Gamma_0 + 1)} = \frac{2D_{эфф}}{\alpha'} = \frac{2D_{эфф}x}{\alpha} \quad (1,63)$$

Приведенные рассуждения справедливы, если вначале проба поступает лишь на первую тарелку. Если же это условие не соблюдается и проба вводится сразу на несколько тарелок (т. е. длина слоя, занятая пробой, $\sigma_{пр} > H$), то справедливо уравнение [17, 21]

$$c = \frac{c_0 \sigma_{пр}}{V 2\pi LH} \cdot \exp \left\{ -\frac{[x - (\sigma_{пр} - H)/2]^2}{2LH} \right\} \quad (1,64)$$

При этом начало координат перемещается со скоростью перемещения полосы.

Теория тарелок формальна и основана на сравнении хроматографического процесса со ступенчатым разделением, каким является, например, дистилляция. Значения высоты, эквивалентной теоретической тарелке, и число тарелок не могут служить характеристикой

четкости хроматографического разделения веществ, как это предлагалось многими исследователями. Указанные величины являются лишь мерой расширения полосы и не учитывают того, что основа хроматографического разделения — разность скоростей движения различных компонентов пробы вдоль колонки, обусловленная выбором сорбента. Естественно, что две колонки с одинаковым числом теоретических тарелок могут обеспечить различное качество разделения компонентов в зависимости от того, насколько удачно выбран сорбент.

Рассмотрим теперь распределение концентраций интересующего нас компонента в полосе, элюированной из колонки. Пусть концентрация компонента в пробе пара объемом $V_{пр}$ до ввода ее в колонку равна $c_{пр}$. После ввода пробы в колонку в результате сорбции происходит сжатие полосы в Γ_0 раз. Концентрация в газовой фазе остается равной $c_{пр}$, а общее количество компонента в единице объема сорбционного слоя увеличивается до $c_0 = c_{пр}\Gamma_0$. Длина слоя, занимаемого пробой в начальный момент, $\sigma_{пр} = V_{пр}/S\Gamma_0$. Если значение $\sigma_{пр}$ достаточно мало, то процесс размытия в колонке подчиняется уравнению (I,41). В результате элюирования происходит десорбция анализируемого компонента, сопровождающаяся расширением полосы в Γ_0 раз и соответствующим уменьшением максимальной концентрации. Таким образом, распределение концентраций после элюирования отличается от описываемого уравнением (I,41) и (I,64) лишь масштабом.

Нелинейная хроматография. В общем случае распределение концентраций сорбата после элюирования может быть определено путем решения дифференциального уравнения динамики сорбции

$$-\alpha \left(\frac{dc}{dx} \right)_t + D\kappa \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_t = \left(\frac{\partial a_0}{\partial t} \right)_x \quad (I,65)$$

Значение a_0 определяют из уравнения (I,34) с учетом соотношений (I,6), (I,7) и уравнения, характеризующего изотерму сорбции.

Если для линейной идеальной хроматографии при отсутствии продольной диффузии ($D = 0$) решением уравнения (I,65) является соотношение (I,39), а при $D \neq 0$ — распределение концентраций описывается соотношением (I,41), то для нелинейного процесса задача существенно усложняется. Здесь представляет интерес использование метода моментов [22, 23].

Центральные статистические моменты рассчитывают из соотношений вида

$$\bar{m}_k = \frac{\int_0^{\infty} c(t) (t - m_1)^k dt}{\int_0^{\infty} c(t) dt} \quad (I,66)$$

$$\text{где } c(t) \text{ — концентрация как функция времени } t; m_1 = \frac{\int_0^{\infty} c(t) t dt}{\int_0^{\infty} c(t) dt} \text{ —}$$

первый статистический момент.

Нулевой момент m_0 , отвечающий $k = 0$, характеризует площадь под кривой распределения концентраций. Первый статистический момент m_1 характеризует время элюирования той части зоны сорбата, которая отвечает центру тяжести кривой распределения концентраций. Второй статистический момент m_2 представляет собой вариацию кривой распределения концентраций. Он равен $\sigma_{ст}^2$, где $\sigma_{ст}$ стандартное отклонение (см. ниже) и, таким образом, характеризует размытие зоны. Третий статистический момент, m_3 , является характеристикой асимметрии («косости») зоны $s = m_3/\sigma_{ст}^3$. Четвертый статистический момент m_4 , характеризует так называемый «избыток» e , т. е. остроту пика по сравнению с остротой гауссовой кривой с таким же, как у рассматриваемого пика, значением $\sigma_{ст}$. $e = m_4/\sigma_{ст}^4 - 3$. Причем, если $e > 0$, то зона более острая, чем соответствующая гауссова кривая. Высшие моменты вносят меньший вклад в форму элюиционной кривой.

Метод моментов весьма удобен для оценки влияния различных сорбционных и кинетических факторов на характеристики хроматографической зоны.

Хроматограмма

Поток газа-носителя, включающий десорбированный компонент, проходит через чувствительный элемент детектора, сигнал которого регистрируется. Кривая зависимости сигнала детектора от объема газа-носителя, пропущенного через колонку, или от времени называется *хроматограммой* (или *элюиционной кривой*). Хроматограммы, полученные при помощи дифференциального и интегрального детекторов, приведены на рис. I,9.

На хроматограмме различают следующие составные части: нулевую линию 1 — часть хроматограммы, полученную при регистрации сигнала детектора во время выхода из колонки чистого газа-носителя; пик 2 несорбирующегося компонента; пик 3 — часть хроматограммы, полученную при регистрации сигнала детектора во время выхода из колонки одного из определяемых компонентов (или смеси нескольких неразделенных компонентов). Пик ограничивается *фронтом*, соответствующим возрастанию концентрации компонента до максимальной, и *тылом*, отвечающим убыванию концентрации компонента в газе-носителе.

Расширение полосы компонента по мере прохождения ее через колонку, ведущее к получению широкого хроматографического пика, называется *размытием пика*. Размытие может быть *симметричным* и *асимметричным*. В последнем случае образуется пик либо с размытым фронтом, либо с размытым тылом.

Ширину полосы на слое сорбента обозначают через σ (в см); соответствующий отрезок на элюционной кривой — через μ (в см); τ (в с) или ω (в мл). Ширина пика может быть измерена как расстояния между точками контура пика на половине его высоты ($\sigma_{0,5}$; $\mu_{0,5}$; $\tau_{0,5}$; $\omega_{0,5}$), на 0,75 высоты ($\sigma_{0,75}$; $\mu_{0,75}$; $\tau_{0,75}$; $\omega_{0,75}$), на 0,9 высоты ($\sigma_{0,9}$; $\mu_{0,9}$; $\tau_{0,9}$; $\omega_{0,9}$) или на 1/1 его высоты (σ_e ; μ_e ; τ_e ; ω_e), а также как расстояние между точками перегиба (σ_n ; μ_n ; τ_n ; ω_n) или в виде отрезка (σ_n ; μ_n ; τ_n ; ω_n), отсекаемого на нулевой линии касательными к кривой в точках перегиба (основание пика). Высотой пика считают либо величину h — перпендикуляр, опущенный из максимума пика на нулевую линию, либо h' — перпендикуляр, опущенный на нулевую линию из точки пересечения касательных.

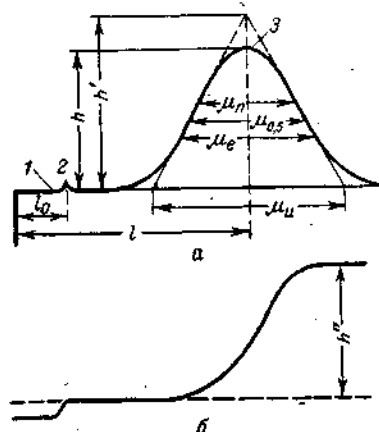


Рис. 1.9. Дифференциальная (а) и интегральная (б) хроматограммы: 1 — нулевая линия; 2 — пик несорбирующегося вещества; 3 — пик определяемого компонента.

Изменением положения нулевой линии на интегральной хроматограмме, вызванным элюированием компонента, называется *ступенью* (см. рис. 1.9 б). Разность между высотами двух последовательных нулевых линий называется высотой ступени (h').

Из уравнений (1,61) и (1,64) следует, что ширина полосы в конце слоя при отсутствии асимметрии определяется следующим выражением:

$$\sigma = 2x = 2 \sqrt{2LH \ln \frac{c_{\max}}{c}} + \sigma_{\text{пр}} - H \quad (1,67)$$

Если к тому же проба мала, т. е. $\sigma_{\text{пр}} = H$, то

$$\sigma = 2 \sqrt{2LH \ln \frac{c_{\max}}{c}} \quad (1,68)$$

Нетрудно определить соотношения между различными значениями. При $c_{\max}/c = e$

$$\sigma_e = 2 \sqrt{2LH} = 4 \sqrt{L \frac{D_{\text{эфф}}}{\alpha}} \quad (1,69)$$

$$\left. \begin{aligned} \sigma_e &= 0,201 \sigma_{0,5} \\ \sigma_{0,75} &= 0,645 \sigma_{0,5} \\ \sigma_{0,9} &= 0,392 \sigma_{0,5} \\ \sigma_n &= 0,850 \sigma_{0,5} \\ \sigma_n &= 1,699 \sigma_{0,5} \end{aligned} \right\} \quad (1,70)$$

Величины σ , μ , τ и ω связаны соотношениями:

$$\left. \begin{aligned} \mu &= \frac{V_0 \sigma B}{V_a} \\ \omega &= \tau V_a \\ \tau &= \frac{\mu}{B} \end{aligned} \right\} \quad (1,71)$$

где B — скорость бумажной ленты (картограммы), на которой регистрируется хроматограмма.

Укажем еще одно значение ширины полосы $\sigma_{\text{ст}}$ соответствующее половине ширины полосы при $c_{\max}/c = \sqrt{e}$ и называемое в математике средним стандартным отклонением:

$$\sigma_{\text{ст}} = \sqrt{LH} \quad (1,72)$$

Отсюда

$$H = \frac{\sigma_{\text{ст}}^2}{L} \quad (1,73)$$

и

$$\sigma_{\text{ст}} = 0,425 \sigma_{0,5} \quad (1,74)$$

Учитывая, что $\sigma_{\text{пр}} \approx H$, из уравнения (1,64) получим

$$c = c_{\max} \exp \left(-\frac{x^2}{2\sigma_{\text{ст}}^2} \right) \quad (1,75)$$

Элюционные характеристики

Выше было указано, что одной из основных характеристик сорбата является *удерживаемый объем* $V_{\text{уд}}$ и соответствующее ему время удерживания $t_{\text{уд}}$, т. е. время от момента ввода пробы в колонку до момента появления максимума пика на хроматограмме*. Четкость разделения компонентов увеличивается с увеличением разности времен удерживания компонентов.

Пусть для первого компонента

$$t_{\text{уд}1} = \frac{L}{u_1} = \frac{L}{\alpha} \Gamma_0$$

и для второго

$$t_{\text{уд}2} = \frac{L}{u_2} = \frac{L}{\alpha} (\Gamma_0 + \Delta \Gamma_0)$$

где $\Delta \Gamma_0$ — разность общих коэффициентов Генри для рассматриваемых веществ.

Тогда разность времен удерживания

$$\Delta t_{\text{уд}} = \frac{L}{\alpha} \Delta \Gamma_0 \quad (1,76)$$

* В литературе также приняты обозначения: t_R для времени удерживания и V_R для удерживаемого объема.

Расстояние между центрами полос в конце слоя сорбента

$$\Delta x_c = \Delta t_{уд} \bar{u} = \Delta \Gamma_0 \frac{L}{\alpha} \cdot \frac{\alpha}{\Gamma_0} = \frac{\Delta \Gamma_0}{\Gamma_0} L \quad (1.77)$$

где $\bar{u}$ — среднее значение скорости перемещения полос.

После элюирования расстояние между центрами полос:

$$\Delta x_b = \Delta t_{уд} \alpha = \frac{L}{\alpha} \Delta \Gamma_0 \alpha = L \Delta \Gamma_0 \quad (1.78)$$

Таким образом

$$\Delta x_b = \Delta x_c \Gamma_0 \quad (1.79)$$

Удерживаемый объем $V_{уд}$ — это объем газа, прошедшего через колонку с момента ввода пробы до момента появления максимума пика на хроматограмме. Его измеряют при температуре и давлении на выходе из колонки:

$$V_{уд} = t_{уд} V_a \quad (1.80)$$

где V_a — объемная скорость газа-носителя.

Удерживаемому объему соответствует некоторый отрезок l на хроматограмме (см. рис. 1,9 а), который называется расстоянием удерживания.

Удерживаемый объем несорбирующегося газа называют *газовым объемом* и обозначают V_0 . На хроматограмме ему соответствует отрезок l_0 . Время удерживания несорбирующегося газа обозначают через t_0 . Разность между удерживаемым и газовым объемами носит название *приведенного удерживаемого объема*:

$$V'_{уд} = V_{уд} - V_0 \quad (1.81)$$

На хроматограмме этому объему соответствует отрезок $l' = l - l_0$ (приведенное расстояние удерживания). Приведенное время удерживания:

$$t'_{уд} = t_{уд} - t_0 \quad (1.82)$$

Приведенные элюиционные характеристики не зависят от доли свободного объема колонки κ .

Кроме названных в хроматографии пользуются и другими элюиционными характеристиками.

Исправленный удерживаемый объем $V_{уд}^0$ равен предельному значению $V_{уд}$ при $P_1 \rightarrow P_0$ (где P_1 и P_0 соответственно давление на входе в колонку и выходе из нее):

$$V_{уд}^0 = V_{уд} j \quad (1.83)$$

где j — фактор градиента давления.

Ниже будет показано, что

$$j = \frac{3}{2} \frac{(P_1/P_0)^2 - 1}{(P_1/P_0)^3 - 1} \quad (1.84)$$

Эффективный удерживаемый объем $V_{эфф}$ определяется как приведенный удерживаемый объем $V'_{уд}$, исправленный с учетом перепада давлений в колонке *:

$$V_{эфф} = V'_{уд} j = (V_{уд} - V_0) j \quad (1.85)$$

Исправленный газовый объем $V_0 j$ соответствует объему газового пространства колонки ($V_0 j = LS \kappa = W_r$), если пренебречь объемами детектора, дозатора и коммуникаций.

Можно показать, что

$$V_{уд}^0 = LS \Gamma_0 \quad (1.86)$$

и

$$V_{эфф} = LS \Gamma \kappa_1 = W_{ж} \Gamma \quad (1.87)$$

где $W_{ж}$ — объем жидкой фазы в колонке.

Удельный удерживаемый объем V_g^T при температуре T К равен эффективному удерживаемому объему, приходящемуся на 1 г жидкой фазы (или адсорбента):

$$V_g^T = \frac{V_{эфф}}{g} \quad (1.88)$$

где g — масса жидкой фазы (или адсорбента), г.

Абсолютный удельный удерживаемый объем V_g равен эффективному удерживаемому объему, приходящемуся на 1 г жидкой фазы (или адсорбента) и приведенному к 0 °С:

$$V_g = \frac{V_{эфф}}{g} \cdot \frac{273,16}{T} \quad (1.89)$$

где T — абсолютная температура колонки, К.

$$V_g = \frac{\Gamma}{\rho} \cdot \frac{273,16}{T_1} \quad (1.90)$$

где ρ — плотность жидкой фазы, г/см³.

Мольный удерживаемый объем V_M^T при температуре T К равен эффективному удерживаемому объему, приходящемуся на 1 моль неподвижной жидкости:

$$V_M^T = \frac{V_{эфф}}{N} \quad (1.91)$$

где N — число молей неподвижной жидкости в колонке.

$$V_M^T = V_g^T M = \frac{\Gamma M}{\rho} = V_{ж} \Gamma \quad (1.92)$$

где M — молекулярный вес неподвижной жидкости; $V_{ж}$ — ее мольный объем при температуре T .

Аналогично абсолютный мольный удерживаемый объем

$$V_M = \frac{V_{эфф}}{N} \cdot \frac{273,16}{T} \quad (1.93)$$

* Принято также обозначение V_{N^0} .

Мольное удерживание $V_{\text{м}}^T$, имеющее размерность моль газа-носителя/моль неподвижной жидкости

$$V_{\text{м}} = \frac{V_{\text{м}}}{22,4} \quad (1,94)$$

(здесь $V_{\text{м}}$ выражается в л/моль).

Ниже (в гл. X) будет показано, что

$$V_{\text{м}} = \frac{1}{K_1} = \frac{1}{\gamma p^2} \quad (1,94a)$$

Удельный удерживаемый объем V_S^T на единицу поверхности адсорбента

$$V_S^T = \frac{V_{\text{эфф}}}{S_g} \quad (1,95)$$

где S — удельная поверхность адсорбента, м²/г.

Аналогично

$$V_S = \frac{V_{\text{эфф}}}{S_g} \cdot \frac{273,16}{T} \quad (1,96)$$

Рассмотренные характеристики удерживания следует называть абсолютными. Кроме того, в хроматографии используют относительные и интерполяционные характеристики удерживания.

Относительный удерживаемый объем $V_{1,2\text{отн}}$, или просто $V_{\text{отн}}$, представляет собой отношение приведенных, эффективных, удельных или мольных удерживаемых объемов определяемого соединения I и стандартного вещества II

$$\begin{aligned} V_{\text{отн}} &= \frac{t'_{\text{уд I}}}{t'_{\text{уд II}}} = \frac{l'_1}{l'_{11}} = \frac{V'_{\text{уд I}}}{V'_{\text{уд II}}} = \frac{V_{\text{эфф I}}}{V_{\text{эфф II}}} = \\ &= \frac{V_{g I}}{V_{g II}} = \frac{V_{\text{м I}}}{V_{\text{м II}}} = \frac{F_I}{F_{II}} = \frac{K_{1 II}}{K_{1 I}} = \frac{\gamma_2 P_{II}^0}{\gamma_1 P_I^0} \end{aligned} \quad (1,97)$$

Интерполяционные характеристики удерживания определяются при использовании двух (или более) стандартных веществ, одно из которых, как правило, элюируется ранее рассматриваемого сорбата, а другое после него. Наиболее широко применяют логарифмический индекс удерживания Ковача [24] I , основанный на использовании в качестве стандартов нормальных парафиновых углеводородов с числом углеродных атомов в молекуле z и $z + 1$:

$$I = 100 \frac{\lg t'_{\text{уд } z} - \lg t'_{\text{уд } z+1}}{\lg t'_{\text{уд } (z+1)} - \lg t'_{\text{уд } z}} + 100z \quad (1,98)$$

где обозначение z относится к определяемому сорбату.

Величина I соответствует умноженному на 100 числу углеродных атомов в молекуле гипотетического парафинового углеводорода,

который мог бы элюироваться одновременно с рассматриваемым сорбатов.

В общем виде, когда используются любые стандарты I и II, интерполяционная характеристика удерживания

$$G = \frac{\lg t'_{\text{уд } x} - \lg t'_{\text{уд I}}}{\lg t'_{\text{уд II}} - \lg t'_{\text{уд I}}} \quad (1,99)$$

Линейный индекс удерживания [25]

$$J = \frac{t_{\text{уд } x} - t_{\text{уд } z}}{[t_{\text{уд } (z+1)} - t_{\text{уд } z}] + z} \quad (1,100)$$

может быть определен непосредственным измерением отрезков на хроматограмме ($l_x - l_z$) и ($l_{z+1} - l_z$).

В общем виде при использовании стандартов I и II линейная интерполяционная характеристика удерживания

$$Q = \frac{t_{\text{уд } x} - t_{\text{уд I}}}{t_{\text{уд II}} - t_{\text{уд I}}} \quad (1,101)$$

В заключение получим формулы для расчета ВЭТТ и числа теоретических тарелок на основании показаний регистратора [см. соотношения (I,68), (I,71), (I,86)]:

$$\frac{l}{\mu_{0,5}} = \frac{V_{\text{уд}}}{\omega_{0,5}} = \frac{LSF_0}{2\sqrt{2LH \ln 2}} \quad (1,102)$$

Отсюда

$$n = \frac{L}{H} = 5,55 \left(\frac{l}{\mu_{0,5}} \right)^2 = 5,55 \left(\frac{t_{\text{уд}}}{\tau_{0,5}} \right)^2 = 5,55 \left(\frac{V_{\text{уд}}}{\omega_{0,5}} \right)^2 \quad (1,103)$$

Аналогично

$$n = 16 \left(\frac{l}{\mu_n} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_{\text{уд}}}{\tau_n} \right)^2 = 16 \left(\frac{V_{\text{уд}}}{\omega_n} \right)^2 \quad (1,104)$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Vigdergauz M. S. Chromatographia, 1972, v. 5, № 4, p. 265.
2. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. М., Металлургиядат, 1963. 676 с.
3. Кейлеманс А. Хроматография газов. Пер. с англ. М., Издательлит, 1959. 320 с.
4. Аиваер Б. И., Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. В кн.: «Газовая хроматография». М. ГОСИНТИ, 1962, с. 44—84.
5. Kovats E., Weiss P. B. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 812—820.
6. Генкин А. Н. В кн.: «Физико-химические методы анализа и исследования продуктов производства СК». М., Госхимиздат, 1961, с. 32—54.
7. Eon C., Pommer C., Guiochon G. J. Phys. Chem., 1971, v. 75, № 17, p. 2632—2640.
8. Arnold J. H. J. Amer. Chem. Soc., 1930, v. 52, p. 3937—3941.

9. Khan M. A. Gas Chromatography 1960. Ed. by R. P. W. Scott. London, Butterworths, 1960, p. 160—172.
10. Fuller E. N., Giddings J. C. J. Gas Chromatog., 1965, v. 3, № 7, p. 222—227.
11. Варгафтик Н. В. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Физматгиздат, 1963. 708 с.
12. Johns T. Beckman Gas Chromatography Application Manual. Beckman Instruments. Inc., 1960, 99 p.
13. Чмутов К. В. Хроматография. М., Изд. АН СССР, 1962. 100 с.
14. Жуховицкий А. А. В кн.: «Газовая хроматография. Труды I Всесоюзной конференции». М., Изд. АН СССР, 1960, с. 5—12.
15. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. Газовая хроматография. М., Гостоптехиздат, 1962. 442 с.
16. Giddings J. C. Dynamics of Chromatography. New York, Marcel Dekker. Inc., 1965, v. 1, p. 432.
17. van Deemter J. J., Zuiderweg F. J., Klinkenberg A. Chem. a. Eng. Sci., 1956, v. 5, p. 271—289.
18. Жуховицкий А. А. Усп. хим., 1959, т. 28, с. 1201—1215.
19. Голей М. В кн.: «Газовая хроматография». Пер. с англ. Под ред. А. А. Жуховицкого и Н. М. Туркельтауба. М., Издательств, 1961, с. 39—60.
20. Desty D. H., Goldup A., Whuman H. F. J. Inst. Petrol., 1959, v. 45, № 429, p. 287—298.
21. Вигдергауз М. С., Афанасьев М. И. «Нефтехимия», 1963, т. 3, № 6, с. 911—915.
22. McQuarrie D. A. J. Chem. Phys., 1963, v. 38, № 2, p. 437—445.
23. Grubner O. Advances in Chromatography 1971. Ed. by A. Zlatkis. Houston. Texas, 1971, p. 13—16.
24. Kovats E. Helv. Chim. Acta, 1958, v. 41, p. 1915—1932.
25. Wiggdergaus M. S. Gas-Chromatographie 1968. Vorträge des VI. Symposiums über Gas-Chromatographie in Berlin. Mai 1968. Berlin, 1968, S. 625—642.

ГЛАВА II

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВ

Критерии разделения

Разделение двухкомпонентной смеси. Поскольку распределение концентраций вещества в элюиционной зоне близко к гауссову, абсолютного разделения двух сорбатов при проявительной хроматографии достичь невозможно. Но все же получаемая на практике четкость разделения может быть весьма высокой, поскольку концентрация

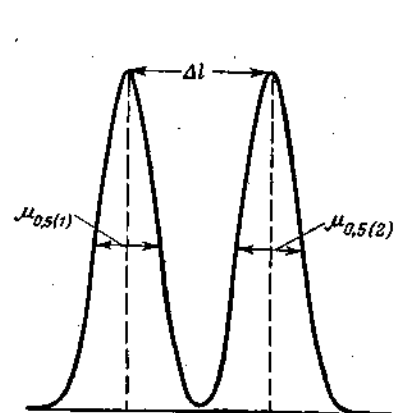


Рис. II.1. Хроматограмма двухкомпонентной смеси при $K = 1$.

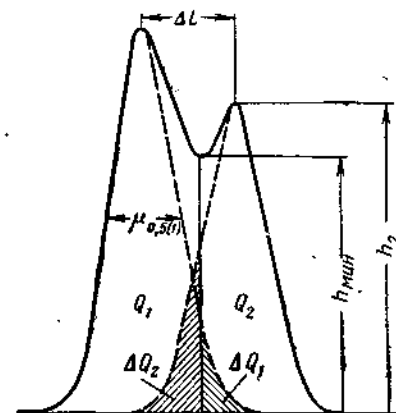


Рис. II.2. Хроматограмма двухкомпонентной смеси при $K = 0,6$.

сорбата сильно уменьшается по мере удаления от центра симметрии полосы. Рассмотрим, например, хроматограмму, приведенную на рис. II.1. Расстояние между ординатами максимумов пиков равно сумме их полуширин:

$$\Delta l = \mu_{0,5(1)} + \mu_{0,5(2)}, \quad \text{т. е.} \quad K = \frac{\Delta l}{\mu_{0,5(1)} + \mu_{0,5(2)}} = 1$$

При $\mu_{0,5(1)} \approx \mu_{0,5(2)}$ концентрация c_1 первого компонента в точке, соответствующей максимуму концентрации $c_{2, \text{ макс}}$ второго компонента, составит

$$c_1 = c_{1, \text{ макс}} \exp \left(-\frac{\Delta l^2}{0,36 \mu_{0,5}^2} \right) \approx c_{1, \text{ макс}} e^{-11}$$

т. е. c_1 в данных условиях уменьшится по сравнению с максимальной концентрацией первого компонента $c_{1, \max}$ в e^{11} раз. Очевидно, такую степень разделения можно считать вполне удовлетворительной.

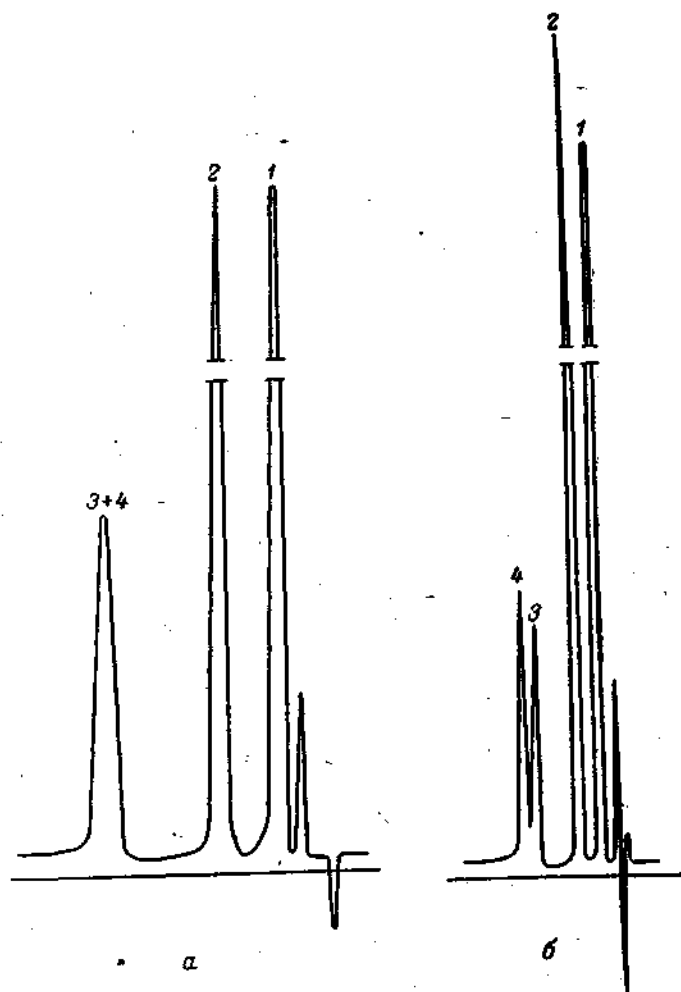


Рис. 11.3. Хроматограммы смеси углеводородов, полученные на колонке с 5% силиконового эластомера Е-301 на хромосорбе W (а) и на колонке с 20% смеси бентона-34 и динил-фталата (3 : 2) на хромосорбе W (б):
1 — бензол; 2 — толуол; 3 — п-ксилол; 4 — м-ксилол.

Если опыт проводить в условиях, при которых $\Delta l = 0,6 (\mu_{0,5(1)} + \mu_{0,5(2)})$, т. е. $K = 0,6$, концентрация первого компонента в точке, соответствующей максимальной концентрации второго, составит e^{-4} от максимальной концентрации первого компонента (рис. 11,2).

Из сказанного видно, что критерием качества разделения смеси двух веществ может служить отношение расстояния между максимумами хроматографических пиков к сумме полуширин пиков. Эта величина носит название *степени разделения* [1]:

$$K = \frac{\Delta l}{\mu_{0,5(1)} + \mu_{0,5(2)}} \quad (11.1)$$

Если

$$\mu_{0,5(1)} \approx \mu_{0,5(2)}$$

то

$$K = \frac{\Delta l}{2\mu_{0,5}} \quad (11.2)$$

Вместо $\mu_{0,5}$ в знаменатель могут быть подставлены и другие значения, характеризующие ширину пиков, например μ_{e1} , μ_{n1} , μ_{n2} ; тогда следует пользоваться величинами K_e , K_n , K_{n2} .

Выясним связь между значением K и различными параметрами опыта. Поскольку $\Delta l \sim \Delta V_{уд}$ (где $\Delta V_{уд}$ — разность удерживаемых объемов компонентов) и $\mu_{0,5} \sim \omega_{0,5}$, то, используя уравнения (I,80), (I,102) и (I,103), можно получить

$$K = 0,212 \frac{\Delta G_0}{G_0} \sqrt{n} \quad (11.3)$$

где ΔG_0 — разность общих коэффициентов Генри соседних компонентов; G_0 — среднее значение общего коэффициента Генри для этих компонентов; n — число теоретических тарелок.

Из соотношения (11,3) следует, что число теоретических тарелок (а следовательно, и ВЭТТ), характеризующее эффективность колонки, еще не определяет качества разделения. На рис. 11,3 приведены две хроматограммы, полученные на колонках с одинаковой эффективностью (приблизительно 1200 теоретических тарелок). Если на одной хроматограмме (б) видно достаточно четкое разделение пиков 3 и 4, то на другой (а) оба пика сливаются в один. Это явление обусловлено влиянием сорбентов, первый из которых характеризуется сильно различающимися значениями коэффициентов Генри для м- и п-ксилолов.

Критерий, характеризующий селективность колонки при разделении компонентов 1 и 2 (коэффициент селективности колонки), определяется как

$$K_c = 2 \frac{G_{02} - G_{01}}{G_{02} + G_{01}} = 2 \frac{t_{уд2} - t_{уд1}}{t_{уд2} + t_{уд1}} \quad (11.4)$$

или

$$K'_c = \frac{G_{02} - G_{01}}{G_{01}} \quad (11.5)$$

Следует иметь в виду, что коэффициент селективности колонки K_c в значительной степени зависит от объемов, занимаемых газовой (χ) и жидкой (χ_1) фазами, и, таким образом, определяется не только природой сорбента. Поэтому следует ввести другие коэффициенты селективности:

$$k_c = 2 \frac{G_2 - G_1}{G_2 + G_1} = 2 \frac{t'_{уд2} - t'_{уд1}}{t'_{уд2} + t'_{уд1}} \quad (11.6)$$

$$\{k'_0 = \frac{r_2 - r_1}{r_1} \quad (II,7)$$

зависящие лишь от истинных коэффициентов Генри r_1 и r_2 , т. е. от природы сорбента.

Нетрудно показать, что

$$\frac{1}{K_c} = \frac{1}{k_c} + \frac{\kappa}{\kappa_1 \Delta r} = \frac{1}{k_c} + \frac{1}{\Delta r'} \quad (II,8)$$

$$K_c = k_c \frac{t'_{уд}}{t_{уд}} = k_c \frac{r'}{r' + 1}$$

где Δr — разность истинных коэффициентов Генри; $\Delta r'$ — разность частных коэффициентов Генри; $t'_{уд}$ — среднее значение частного коэффициента Генри для соседних компонентов.

Таким образом, степень разделения зависит от селективности неподвижной фазы, эффективности и фактора емкости:

$$K = 0,212 k_c \frac{r'}{r' + 1} \sqrt{N} = 0,212 K_c \sqrt{N} = 0,212 k_c \sqrt{N} \quad (II,9)$$

где N — число эффективных теоретических тарелок [2].

$$N = 5,55 \left(\frac{t'_{уд}}{t_{0,5}} \right)^2 \quad (II,10)$$

Если считать, что уменьшение κ_1/κ (уменьшение количества неподвижной жидкости, переход от насадочной колонки к капиллярной и т. д.) приводит к уменьшению селективности, то следует пользоваться величинами K_c и n , если же полагать, что это уменьшает эффективность, то величинами k_c и N .

Для не полностью разделенных пиков вследствие взаимного перекрывания зон соседних компонентов изменяется ширина пика, а в некоторых случаях и значение Δl . Поэтому степень разделения, определяемая из общей элюционной кривой двух компонентов, будет отличаться от рассчитываемой по индивидуальным элюционным кривым компонентов (последнюю будем называть *эффективным критерием разделения* $K_{эфф}$). По мере ухудшения четкости разделения в какой-то момент становится невозможно определить ширину пика на той высоте, на которой это необходимо для расчета K . Так, даже для равных пиков при $K_{эфф} = 0,5$ вследствие их взаимного влияния значение Δl уменьшается на 20%, а полуширина при этом не может быть непосредственно измерена. Как следует из литературных данных [3], предельное значение $K_{эфф}$, которое еще позволяет получить на хроматограмме два отдельных максимума (для равных пиков), составляет 0,42.

В подобных случаях целесообразно использовать критерий, характеризующий полноту разделения [4]:

$$\psi = \frac{h_2 - h_{мин}}{h_2} \quad (II,11)$$

где h_2 — высота меньшего пика; $h_{мин}$ — высота минимума между пиками (см. рис. II,2).

Значение этого критерия монотонно изменяется от 0 до 1 с изменением $K_{эфф}$ и отношения между количествами разделяемых компонентов (или высотами соответствующих пиков) m , причем нулевое значение ψ соответствует отсутствию минимума между пиками.

В зависимости от цели хроматографического процесса требуемое значение K может быть различным. Так, при количественном анализе смеси основным фактором является связанная с K аналитическая погрешность, которая для компонента 2 (см. рис. II,2) определяется следующим образом:

$$\xi_{п} = \frac{|\Delta Q_2 - \Delta Q_1|}{Q_2} \quad (II,12)$$

где ΔQ_1 и ΔQ_2 — доли площадей пиков первого и второго компонентов, перекрытые пиками второго и первого компонентов в пределах границы зон; Q_2 — площадь пика второго компонента.

Аналогичным образом можно определить погрешность ξ_a при расчете по высотам пиков.

На рис. II,4 приведен совмещенный график, позволяющий оценить возможности хроматографических колонок при заданной точности анализа. Правая нижняя часть представляет собой график зависимости между аналитической погрешностью при расчете по высотам (левая ордината) или площадям пиков (правая ордината) и степенью полноты разделения ψ для различных отношений между высотами разделяемых пиков m . Правая верхняя часть рис. II,4 есть график, связывающий величины критериев ψ и $K_{эфф}$ при разных m . Левая верхняя часть рисунка представляет собой график, отвечающий уравнению (II,9), и, наконец, левая нижняя часть есть графическая связь между длиной колонки L и ее эффективностью n (наклонные линии соответствуют различным величинам высоты, эквивалентной теоретической тарелке, H).

Пусть необходимо проанализировать смесь при $m = 5$ на колонке с $K_c = 0,1$ и $H = 1$ мм, причем погрешность $\xi_{п}$, вызываемая перекрыванием пиков, не должна превышать 2% (расчет по площади пиков, линия раздела пиков проходит через точку минимума хроматограммы, бинарной смеси). Для того чтобы определить требуемую длину колонки, необходимо из точки, отвечающей погрешности 2% (правая нижняя ось ординат), провести прямую до пересечения с линией $m = 5$, из полученной точки (абсцисса ее соответствует требуемому значению ψ) восстановить перпендикуляр к оси абсцисс до пересечения с линией $m = 5$ на верхнем графике, из полученной точки (ее ордината равна требуемому значению $K_{эфф}$) провести горизонтальную линию до пересечения с прямой $K_c = 0,1$ (абсцисса точки пересечения соответствует требуемому для решения задачи числу теоретических тарелок). Следующий шаг — проведение вертикальной линии до пересечения с прямой $H = 1$ мм. Ордината полученной точки отвечает требуемой длине колонки ($2 \cdot 10^2$ см = 2 м).

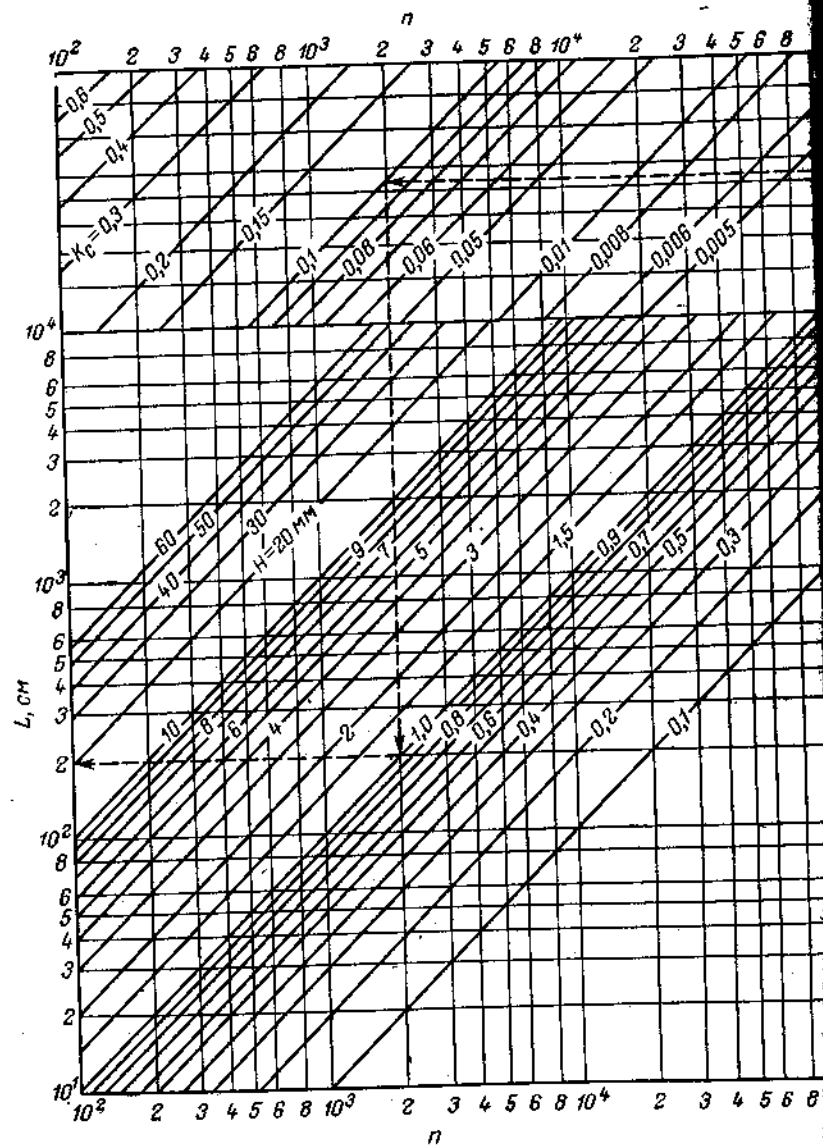
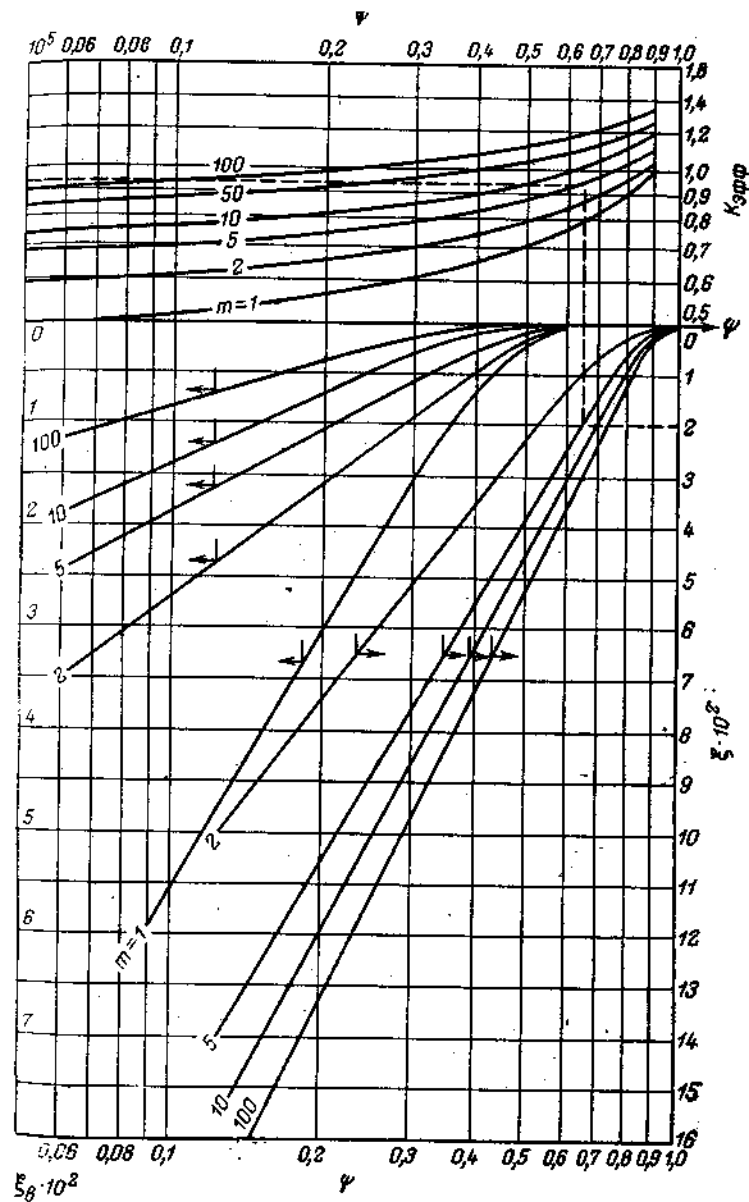


Рис. II.4. Совмещенный график для определения



условий хроматографического анализа.

Совмещенный график позволяет установить связь между значениями критериев, разделения, определить аналитическую погрешность при расчете по высотам и площадям пиков, вычислить необходимое число теоретических тарелок и решить ряд других задач.

На рис. II,5 приведен график, связывающий величину ψ с погрешностью определения площади пика, как произведения высоты на полуширину (что является обычным методом количественного расчета хроматограмм).

В препаративной хроматографии определяющим фактором является доля примеси (η):

$$\eta = \frac{\Delta Q_1}{Q_2 - \Delta Q_1} \approx \frac{\Delta Q_1}{Q_2} \quad (II,13)$$

Эта величина связана со степенью разделения величиной m и зависит от выбора границы между зонами. Глюкауф [5] выбрал такую границу, которая обеспечивает равенство η для соседних зон, и составил номограмму для определения зависимости между η , отношением удерживаемых объемов компонентов и необходимым числом теоретических тарелок. При таком выборе граничной точки максимальное содержание примеси соответствует $m = 1$.

В подавляющем большинстве случаев важным фактором, влияющим на селективность, является продолжительность анализа. Продолжительность элюирования сорбата определяется выражением

$$t = \frac{L}{\alpha} \Gamma_0 \quad (II,14)$$

Рис. II,5. Зависимость относительной ошибки ξ ($h_2 \mu_{0.5}$) от степени полноты разделения ϕ .

Если учесть уравнения (I,36), (I,59), (I,80) и (II,4), то уравнение (II,3) можно представить в виде:

$$K = 0,212 K_c \sqrt{\frac{\alpha}{\Gamma_0 H}} \quad (II,15)$$

и

$$\frac{K^2}{t} = 0,045 K_c^2 \frac{\alpha}{\Gamma_0 H} \quad (II,16)$$

Величина K_2/t может служить мерой способности колонки быстро разделять анализируемую бинарную смесь.

Таким образом, возможности ускорения хроматографического анализа определяются эффективностью колонки H , ее селективностью по отношению к разделяемой паре K_c и сорбционной емкостью по отношению к наиболее сорбируемому компоненту Γ_0 .

Разделение многокомпонентной смеси. При анализе смеси, содержащей три и более компонентов, критерии разделения соседних пиков имеют, как правило, различные значения. Так, если для наилучшим образом разделяемой пары $K_{эфф} = 1$, то между другими пиками имеются «лишние» участки нулевой линии, соответствующие излишне затраченному времени. Если при прочих равных условиях изменить сорбционную способность неподвижной фазы так, чтобы все компоненты разделялись с равными значениями $K_{эфф}$, продолжительность анализа станет существенно меньше. Таким образом, при переходе от двухкомпонентной смеси к многокомпонентной задача выбора оптимальных условий разделения существенно усложняется, поскольку здесь появляется новая переменная, которую можно грубо представить в виде изменения сорбционной емкости как функции порядкового номера пика на хроматограмме. При прочих равных условиях лучшим сорбентом следует считать тот, который обеспечивает равные критерии разделения между соседними пиками (более строго, одинаковую точность анализа).

Для оценки равномерности разделения многокомпонентных смесей рекомендуется использовать критерий равномерности $\bar{\Delta}$ [6]:

$$\bar{\Delta} = \frac{n_k \tau_n K_{эфф}}{t} \quad (II,17)$$

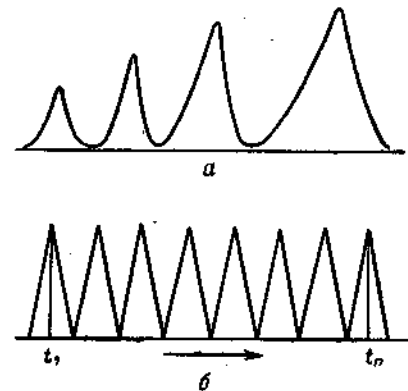


Рис. II,6. Хроматограммы реальная (а) и идеальная (б).

где n_k — число пиков на хроматограмме; τ_n — основание наиболее узкого пика; $K_{эфф}$ относится к наилучшим образом разделяемой паре; t — продолжительность анализа.

Критерий $\bar{\Delta}$ изменяется в пределах от 0 до 1, причем последнему значению соответствует такое разделение, когда между пиками отсутствуют «лишние» участки нулевой линии, ширины их практически одинаковы, а время удерживания первого компонента очень мало. Кроме того, величина $\bar{\Delta}$ может быть представлена как отношение числа пиков на реальной хроматограмме к максимально возможному числу регистрируемых за тот же промежуток времени пиков (при одинаковых $K_{эфф}$ для наилучшим образом разделяемых пар), т. е. как степень «заполненности» хроматограммы пиками. Если максимальным числом пиков считать такое, которое соответствует нижней хроматограмме на рис. II,6, то отвечающий такому распределению предельный коэффициент

$$\bar{\Delta}_{пред} = \frac{n_{к макс} \tau_n K}{t}$$

Отсюда для двух хроматограмм, верхняя из которых является реальной:

$$\frac{\bar{\Delta}}{\Delta_{\text{пред}}} = \frac{n_k}{n_{k_{\text{макс}}}} \quad (\text{II}, 18)$$

Общая оценка качества и скорости хроматографического разделения многокомпонентной смеси и сравнение хроматограмм, полученных с различными сорбентами и при различной эффективности колонок, может осуществляться на основе коэффициента быстродействия λ :

$$\lambda = \frac{n_k K_{\text{эф}}^2}{t} \quad (\text{II}, 19)$$

Коэффициент быстродействия является критерием обобщенного типа. Он является функцией как равномерности разделения, так и тех факторов, которые влияют на качество разделения двухкомпонентной смеси. С учетом уравнения (II,16) можно записать:

$$\lambda = 0,045 \frac{n_k K_0^2}{G_0 H} \quad (\text{II}, 20)$$

где G_0 относится к наиболее сильно сорбирующемуся компоненту смеси; K_0 — к наихудшим образом разделяемой паре.

Величина λ отвечает числу компонентов, разделяемых за единицу времени с критерием не ниже $K_{\text{эф}} = 1$. Она определяется селективностью колонки по отношению к наихудшим образам разделяемой пары, эффективностью колонки и сорбционной емкостью по отношению к последнему из разделяемых компонентов.

Газ-носитель

Природа газа. Рассмотрим влияние природы газа-носителя и его параметров на качество разделения веществ. Для этого прежде всего сформулируем требования, которые предъявляются к элюенту в газовой хроматографии.

Газ-носитель должен быть инертен по отношению к разделяемым веществам и сорбенту. В связи с этим не рекомендуется, например, использовать водород для элюирования ненасыщенных соединений в условиях, допускающих возможность гидрирования.

Вязкость газа-носителя должна быть как можно меньшей, чтобы поддерживался небольшой перепад давлений в колонке.

Коэффициент диффузии компонента в газе-носителе должен иметь оптимальное значение, определяемое механизмом размытия полосы.

Следует иметь в виду, что в ряде случаев последние два условия противоречат друг другу, и выбор элюента определяется конкретной задачей анализа.

Газ-носитель должен обеспечивать высокую чувствительность детектора.

Поскольку при проведении хроматографического процесса расходуется значительное количество газа-носителя, необходимо, чтобы он был вполне доступен.

Газ-носитель должен быть взрывобезопасным; выполнение этого требования особенно важно при использовании хроматографа непосредственно на технологической установке.

Газ-носитель должен быть достаточно чистым (это условие является особенно важным при анализе примесей).

В зависимости от конкретных условий проведения процесса в качестве газа-носителя обычно используют азот, гелий, аргон, двуокись углерода, воздух, водород. Все перечисленные газы практически инертны к разделяемым веществам и сорбентам (за редкими исключениями: гидрирование олефинов при каталитическом действии стенок колонки или твердого носителя, восстановление нитрата серебра, раствор которого может использоваться в качестве неподвижной жидкости).

Растворимость в неподвижных фазах всех применяемых газов ничтожна и в этом смысле они практически равноценны. Различия начинают проявляться при повышенных давлениях, когда растворимость элюента возрастает.

В газо-адсорбционной хроматографии сорбция легких газов бывает существенной. Так, двуокись углерода сильно адсорбируется молекулярными ситами.

Рассмотрим особенности каждого из газов-носителей.

Чистый азот весьма доступен и его можно использовать в хроматографах с различными детекторами. Коэффициент диффузии веществ в нем приблизительно в четыре раза меньше, чем в водороде, что позволяет получать более узкие пики, если лимитирующей стадией процесса является продольная диффузия. Азот вполне безопасен в обращении. Однако он обладает рядом недостатков, к которым относятся значительная (по сравнению с водородом) вязкость и низкая теплопроводность, что не позволяет добиться высокой чувствительности катарометра, особенно при анализе легких газов.

Воздух особенно удобно применять непосредственно на технологических установках, где нет азотных линий. Кроме того, воздух необходим при работе на хроматографах с термохимическими и пламенными детекторами (при использовании пламенно-ионизационного детектора воздух не является газом-носителем и необходим лишь для поддержания нормального горения). Недостатки воздуха как газа-носителя аналогичны недостаткам азота.

Водород имеет малую вязкость, что позволяет использовать его при работе с длинными колонками (как насадочными, так и капиллярными), поскольку гидравлическое сопротивление здесь будет существенно ниже, чем при использовании других газов. Он предпочтителен в тех случаях, когда размытие полосы определяется динамической диффузией или внешнелатеральной массопередачей. Чувствительность катарометра существенно повышается при использовании водорода вследствие высокой теплопроводности последнего.

Однако взрывоопасность водорода ограничивает его использование и создает дополнительные трудности при конструировании аппаратуры.

Гелий вполне безопасен, и его теплопроводность немногим меньше теплопроводности водорода. Однако ввиду сравнительно высокой стоимости этого газа его применение ограничено. К чистоте гелия, применяемого в приборе с ионизационным детектором, предъявляют особенно жесткие требования. Кайзер [7, 8] рекомендует использовать в этом случае гелий чистотой 99,99%.

В аргоне особенно вредны примеси органических веществ, кислорода, азота и воды, при содержании которых более 0,1% чувствительность ионизационного детектора существенно понижается. Вязкость аргона несколько выше вязкости азота и гелия, но поскольку

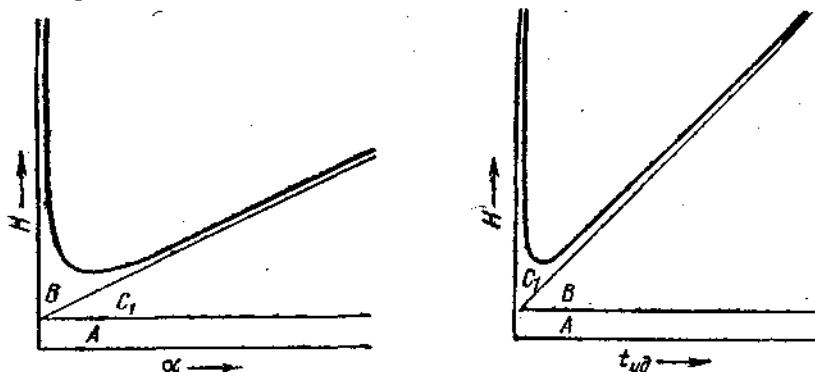


Рис. 11.7. Зависимость ВЭТТ от скорости газа-носителя α .

Рис. 11.8. Зависимость ВЭТТ от времени удерживания $t_{уд}$.

в приборах с ионизационными детекторами, как правило, установлены короткие насадочные колонки, этот недостаток практически не сказывается на эффективности. Аргон дешевле гелия, и очистка его достаточно проста.

Двуокись углерода используют, если детектором служит бюретка со щелочью, а также в специальных случаях, в частности при работе под давлением. Рекомендуется применять двуокись углерода, получаемую из баллона, заполненного сухим льдом.

Наряду с перечисленными газами в качестве элюентов используют фреоны и некоторые другие вещества в сверхкритических условиях, а также водяной пар. Применение водяного пара вследствие его доступности целесообразно как в аналитической, так и в препаративной и промышленной хроматографии. Адсорбция водяного пара твердыми носителями или адсорбентами, находящимися в колонке, вызывает их модифицирование (изменение сорбционной способности), что обеспечивает получение симметричных пиков при анализе полярных веществ. Кроме того, растворимость элюента в неподвижной жидкости (или адсорбция его адсорбентом) позволяет,

используя водяной пар, изменять сорбционную способность неподвижной фазы и тем самым изменять удерживание сорбатов (по сравнению с использованием обычных элюентов).

Скорость потока. Как видно из уравнения (1,53), график зависимости высоты H , эквивалентной теоретической тарелке, от скорости газа-носителя α представляет собой весьма сложную кривую, особенно тогда, когда учитывается рассматриваемое ниже влияние сжимаемости газа, а также его неидеальности при повышенных давлениях. Однако если в уравнении (1,53) ограничиться лишь тремя основными слагаемыми, как это сделано в классической работе ван-Димтера и др., то зависимость H от α будет описываться гиперболой:

$$H = A + \frac{B}{\alpha} + C_1 \alpha \quad (11,21)$$

изображенной на рис. 11,7. Минимум этой кривой отвечает

$$H_{\min} = A + 2\sqrt{BC_1} \quad (11,22)$$

и скорости газа, которая называется оптимальной (хотя таковой она является далеко не всегда):

$$\alpha_{\text{опт}} = \sqrt{\frac{B}{C_1}} \quad (11,23)$$

На графике (рис. 11,7) можно ясно представить области, в которых тот или иной процесс является лимитирующей стадией. Разумеется, в практике бывают случаи, когда асимптота к правой ветви кривой пересекается с осью ординат при $H \leq 0$. Это свидетельствует о существенном вкладе в величину H не только A , B и C_1 , но и других членов уравнения (1,53).

Из уравнения (11,14) очевидно, что по графику зависимости H от времени удерживания (рис. 11,8) также можно оценить влияние различных параметров на размытие хроматографической зоны. График $H - t_{уд}$ построить проще, чем график $H - \alpha$, особенно в тех случаях, когда трудно измерить скорость на выходе из колонки (например, при работе с пламенно-ионизационным детектором). Кроме того, график $H - t_{уд}$ указывает продолжительность анализа, что особенно важно, если этот фактор является определяющим.

Какова же должна быть скорость газа-носителя в каждом конкретном случае?

Пусть задана длина колонки L . Тогда из уравнений (11,14) и (11,16) следует:

$$\frac{K^2}{L} = 0,045 \frac{K^2}{H} \quad (11,24)$$

Поскольку скорость газа-носителя влияет лишь на значение H , наилучшей будет та скорость, которая соответствует минимуму H , т. е. $\alpha_{\text{опт}}$, определяемая соотношением (11,23). В области скоростей соответствующих $H_{\min}$, существенную роль играет продольная

диффузия, поэтому значение H тем меньше, чем меньше значение коэффициента диффузии D , т. е. в этом случае азот более пригоден, чем водород.

К аналогичным выводам приходят, если задача предусматривает достижение заданной степени разделения при минимальной длине сорбционного слоя.

Пусть задана продолжительность анализа. Из уравнения (II,16) следует, что для получения минимального значения t величина H/α должна быть минимальной. Это соответствует улучшению качества разделения с увеличением скорости (при этом, естественно, длина колонки должна увеличиваться). Однако в области, где определяющую роль играет внутреннедиффузионная массопередача, значение скорости практически уже не существенно. Действительно, так как во внутреннедиффузионной области $H \approx C_1\alpha$, из уравнения (II,16) следует:

$$\frac{K^2}{t} = 0,045 \frac{K_0^2}{F_0 C_1} \quad (\text{II,25})$$

и, таким образом K^2/t не зависит от скорости.

Величина $\alpha_{\text{опт}}$ при которой кривая $H - \alpha$ в достаточной степени приближается к асимптоте [что соответствует преобладанию членов с C в уравнении ВЭТТ (I,53)], называется оптимальной практической скоростью газа [9]. Если считать, что она соответствует 90%-ному вкладу внутреннедиффузионной массопередачи в ВЭТТ, то

$$\alpha_{\text{опт}} = \frac{9A}{C_1} \quad (\text{II,26})$$

Работать при скоростях выше $\alpha_{\text{опт}}$ не имеет смысла, так как потребуются дополнительное удлинение колонки [см. уравнение (II,14)], выигрыш в четкости разделения может быть либо крайне малым, либо вообще отсутствовать, поскольку неизбежное повышение давления приведет к уменьшению коэффициента диффузии D и, следовательно, к увеличению члена внешней диффузии.

Аналогичным образом решается задача о минимальной продолжительности анализа.

Если учесть влияние массопередачи в газовой фазе, то величина K^2/t в уравнении (II,25) будет увеличиваться с ростом коэффициента диффузии D в газовой фазе. Таким образом, для оптимального решения задачи при заданной или минимальной продолжительности анализа в качестве газа-носителя следует применять водород. Это имеет особое значение в капиллярной хроматографии, а также при использовании насадочных колонок с небольшим количеством неподвижной фазы.

Сделанные в настоящем разделе выводы ниже будут подвергнуты уточнению с учетом влияния сжимаемости газа, а также его неидеальности на характеристики удерживания сорбатов и эффективность колонки.

Сжимаемость газа-носителя. Вследствие сжимаемости газовой фазы происходит изменение скорости потока вдоль колонок. В соответствии с законом Бойля—Мариотта:

$$\alpha P = \alpha_0 P_0 \quad (\text{II,27})$$

где α и P — соответственно скорость и давление газа-носителя в точке x ; α_0 и P_0 — то же на выходе из колонки.

Согласно закону Гагена—Пуазейля, при ламинарном течении скорость потока пропорциональна градиенту давления и обратно пропорциональна динамической вязкости η [10]:

$$\alpha = - \frac{k_{\text{пр}}}{\eta} \cdot \frac{dP}{dx} \quad (\text{II,28})$$

где $K_{\text{пр}}$ — коэффициент проницаемости, зависящий от диаметра пластин сорбента и плотности набивки.

Отсюда

$$\alpha_0 P_0 dx = - \frac{k_{\text{пр}}}{\eta} P dP \quad (\text{II,29})$$

Интегрируя это выражение в пределах от 0 до L , получим

$$\alpha_0 P_0 L = - \frac{k_{\text{пр}}}{\eta} \frac{P_1^2 - P_0^2}{2} \quad (\text{II,30})$$

где P_1 — давление на входе в колонку.

Интегрирование в пределах от 0 до x дает

$$\alpha_0 P_0 x = - \frac{k_{\text{пр}}}{\eta} \cdot \frac{P^2 - P_0^2}{2} \quad (\text{II,31})$$

Из уравнений (II,30) и (II,31) следует, что

$$\frac{x}{L} = \frac{P^2 - P_0^2}{P_1^2 - P_0^2} \quad (\text{II,32})$$

Таким образом, зная давление на входе в колонку и выходе из нее, можно определить давление в любой точке колонки.

Выражение для среднего давления в колонке $\bar{P}$ в случае усреднения по длине колонки

$$\bar{P} = \frac{\int_0^L P dx}{\int_0^L dx} \quad (\text{II,33})$$

с учетом выражения (II,29) можно записать

$$\frac{\bar{P}}{P_0} = \frac{2}{3} \frac{(P_1/P_0)^3 - 1}{(P_1/P_0)^2 - 1} \quad (\text{II,34})$$

Величину, обратную правой части уравнения (II,34), называют *фактором градиента давления* и обозначают [11, 12] j или J_s^* [см. уравнение (I,84)]*. Средняя скорость газа-носителя составляет:

$$\bar{\alpha} = \alpha_0 / j \quad (II,35)$$

Время удерживания сорбата с учетом сжимаемости газа-носителя можно определить из уравнения:

$$t_{уд} = \int_0^L \frac{dx}{\alpha} \Gamma_0 = \frac{\Gamma_0}{\alpha_0 P_0} \int_0^L P dx = \frac{\bar{P} L \Gamma_0}{P_0 \alpha_0} \quad (II,36)$$

откуда

$$V_{уд} P_0 = L S \Gamma_0 \bar{P} = V_{уд}^* \bar{P} \quad (II,37)$$

где $V_{уд}^* = V_{уд} / j$ — исправленный удерживаемый объем, равный удерживаемому объему компонента при отсутствии градиента давления, т. е. при $P_1 \rightarrow P_0$ (см. гл. I).

Здесь необходимо сделать следующее замечание. Поскольку $V_{уд}^* = L S \Gamma_0$ и не зависит от давления, эта величина остается постоянной при любом значении P , если практически отсутствует перепад давления. Тогда с равным успехом можно считать, что $V_{уд}^*$ соответствует элюированию при давлении $\bar{P}$.

При малых градиентах давления ($P_1/P_0 < 1,5$) с достаточной точностью можно принять

$$\bar{P} = \frac{P_1 + P_0}{2} \quad (II,38)$$

Нетрудно показать, что хотя удерживаемый объем, а следовательно, и продолжительность пребывания компонента в колонке из-за сжимаемости газа-носителя и увеличивается в $1/j$ раз, это не сказывается на значениях относительного удерживаемого объема и коэффициентов селективности. Так

$$K_s = 2 \frac{V_{уд2} - V_{уд1}}{V_{уд2} + V_{уд1}} = 2 \frac{V_{уд2}^* - V_{уд1}^*}{V_{уд2}^* + V_{уд1}^*} \quad (II,39)$$

Но абсолютное расстояние между максимумами пиков на хроматограмме, естественно, увеличивается в $1/j$ раз.

При обычных давлениях сжимаемость не влияет на значения коэффициентов Генри, поэтому величину Γ' нетрудно определить непосредственно из опытных данных по уравнению

$$\Gamma' + 1 = \frac{\Gamma_0}{\alpha} = \frac{V_{уд}^*}{V_0 j} = \frac{t_{уд}^*}{t_0} = \frac{t_{уд}}{t_0} \quad (II,40)$$

* Значения j в зависимости от P_1/P_0 даны в табл. 34 Приложения.

Если усреднение давления проводить не по длине колонки, а по продолжительности пребывания в ней сорбата, то вместо уравнения (II,33) следует использовать уравнение

$$\bar{P} = \frac{\int_0^{t_{уд}} P dt}{\int_0^{t_{уд}} dt} \quad (II,41)$$

Поскольку $dt = (\Gamma_0/\alpha) dx$, в результате интегрирования уравнения (II,41) получаем

$$\frac{\bar{P}}{P_0} = \frac{3}{4} \cdot \frac{(P_1/P_0)^4 - 1}{(P_1/P_0)^3 - 1} = \frac{1}{J_s^*} = J_s^* \quad (II,42)$$

Влияние сжимаемости на ширину пика можно оценить следующим образом. Разделим мысленно колонку на ряд элементарных секций длиной Δx каждая. Тогда расширение полосы при прохождении одной секции $\sigma_{ст}^2 = H \Delta x$. Пусть при переходе из i -той в $(i+1)$ -ую секцию давление уменьшается в P^i/P^{i+1} раз. На входе в $(i+1)$ -ую секцию ширина полосы $\sigma_{ст}^2 = H^i (P^i/P^{i+1})^2 \Delta x$. Поскольку $\sigma_{ст}^2 = 2D_{эф} \Delta t$ (где Δt — время прохождения полосы через секцию), величины $\sigma_{ст}^2$ должны складываться. Размытие на входе в $(i+2)$ -ую секцию определяется выражением

$$\sigma_{ст}^2 = H^i \left(\frac{P^i}{P^{i+1}} \right)^2 \left(\frac{P^{i+1}}{P^{i+2}} \right)^2 \Delta x + H^{i+1} \left(\frac{P^{i+1}}{P^{i+2}} \right)^2 \Delta x$$

Таким образом, ширина полосы после элюирования через колонку

$$\sigma_{ст}^2 = \sum H^i \left(\frac{P^i}{P_0} \right)^2 \Delta x$$

При $\Delta x \rightarrow 0$ имеем:

$$\sigma_{ст}^2 = \int_0^L H \left(\frac{P}{P_0} \right)^2 dx \quad (II,43)$$

где H — местная высота, эквивалентная теоретической тарелке и соответствующая процессу при малых градиентах давления.

Если в уравнении (I,53) пренебречь для простоты членом $E\alpha$, то, поскольку $D = 1/P$, можно, сохранив прежние индексы, записать

$$H = A + \frac{B}{P\alpha} + EP\alpha + C_2 P^{0,5} \alpha^{0,5} + C_1 \alpha \quad (II,44)$$

где E соответствует величине E в уравнении (I,53) или вкладу динамической диффузии в случае капиллярной хроматографии.

Тогда [13]

$$\sigma_{ст}^2 = L \left(A + \frac{B}{P\alpha} + E\bar{P}\bar{\alpha} + C_2 \bar{P}^{0,5} \bar{\alpha}^{0,5} \right) \frac{1}{\chi^2} + LC_1 \bar{\alpha} \frac{1}{j^2} \quad (II,45)$$

где $\chi = 2/(P_1/P_0)^2 \pm 1$.

Можно показать, что обычно $\chi = j$. Так, при $P_1/P_0 = 1,1$ $j = 0,952$, а $\chi = 0,951$; при $P_1/P_0 = 2$ $j = 0,643$, а $\chi = 0,632$; при $P_1/P_0 = 3$ $j = 0,462$, а $\chi = 0,447$ (более строго, $\chi^2 = j^2/j_0^2$). Поэтому целесообразно ввести понятие исправленной ширины полосы, которая равна ширине полосы при данном $\bar{P}$ и $P_1/P_0 = 1$.

$$\begin{aligned} \text{На слое сорбента } \sigma^0 &= \sigma/j \\ \text{На хроматограмме } \mu^0 &= \mu/j \end{aligned} \quad (II,46)$$

$$j\tau^0 = \tau/j$$

$$[\omega^0 = \omega/j]$$

Влияние сжимаемости газа-носителя на ВЭТТ, определяемую по хроматограмме, можно установить следующим образом. Если лимитирующим процессом является внутренняя диффузия, то число теоретических тарелок составляет:

$$n = \frac{V_{yd}^2}{\omega_{ct}^2} = \frac{V_{yd}^2}{j} \left(\frac{j}{\omega_{ct}^2} \right)^2 = n^0 \quad (II,47)$$

где n^0 — исправленное число теоретических тарелок.

Если значение члена с C_1 [см. уравнение (I,53)] достаточно мало, то

$$n = \left(\frac{V_{yd}}{j} \right)^2 \left(\frac{\chi}{\omega_{ct}^2} \right)^2 = \left(\frac{\chi}{j} \right)^2 n^0 \quad (II,48)$$

Таким образом, при больших градиентах давления число теоретических тарелок уменьшается не более чем на 11,1%. Такая погрешность определения n вполне допустима.

Поскольку степень разделения K пропорциональна квадратному корню из числа теоретических тарелок, она уменьшается вследствие влияния градиента давления не более чем на 6%.

Можно также показать, что высота, эквивалентная теоретической тарелке (которая определяется непосредственно по хроматограмме)

$$H = L \frac{\omega_{ct}^2}{V_{yd}^2} \approx \frac{\sigma_{ct}^2}{L \chi^2} \quad (II,49)$$

практически соответствует эффективности H^0 при среднем давлении в колонке и весьма малых градиентах:

$$H^0 = A + \frac{B}{\bar{P}\alpha} + E\bar{P}\alpha + C_2\bar{P}^{0,5}\alpha^{0,5} + C_1\alpha \quad (II,50)$$

Если обозначить произведение $\alpha\bar{P} = \alpha_0 P_0$ через r , то

$$H^0 = A + \frac{B}{r} + Er + C_2 r^{0,5} + C_1 \frac{r}{\bar{P}} \quad (II,51)$$

Из этого соотношения следует, что наиболее универсальным является график $H - r$, у которого лишь правая ветвь несколько изменяется с изменением давления. Таким образом, при атмосферном давлении

на выходе из колонки целесообразно строить график в координатах $H - \alpha_0$ (где α_0 — скорость газа-носителя на выходе), а при атмосферном давлении на входе в колонку — в координатах $H - \alpha_{вх}$ (где $\alpha_{вх}$ — скорость на входе).

Если для простоты пренебречь членом с C_2 , то минимальное значение H^0 составит

$$H_{мин}^0 = A + 2 \sqrt{B \left(\frac{C_1}{\bar{P}} + E \right)} \quad (II,52)$$

при соответствующей ей величине

$$r_{опт} = \sqrt{\frac{B}{(C_1/\bar{P}) + E}} \quad (II,53)$$

откуда

$$H_{мин}^0 = A + 2 \frac{B}{r_{опт}} \quad (II,54)$$

Давление. Из приведенных выше уравнений можно сделать выводы относительно влияния давления на эффективность колонки.

1. Эффективность колонки улучшается с повышением давления, если разделение проводится при оптимальных значениях скорости газа-носителя.

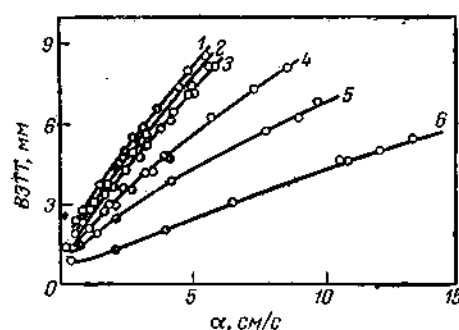


Рис. II,9. Влияние давления на зависимость ВЭТТ от скорости газа-носителя α (сорбат — *n*-пентан, элюент — двуокись углерода, температура 40 °C): 4 — 50 кгс/см²; 2 — 40 кгс/см²; 3 — 30 кгс/см²; 1 — 20 кгс/см²; 5 — 10 кгс/см²; 6 — 5 кгс/см².

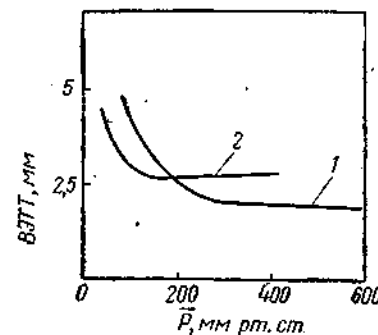


Рис. II,10. Зависимость ВЭТТ от среднего давления $\bar{P}$ в колонке (неподвижная фаза — вазелиновое масло, температура 85 °C) при среднем расходе газа-носителя 8,4 (1) и 17,4 (2) мл/мин [17].

2. Оптимальная скорость газа-носителя уменьшается с повышением давления в колонке. Действительно, как видно, например, из рис. II,9 [16], при повышении давления левая ветвь кривой переходит в область очень низких скоростей.

3. График зависимости ВЭТТ от скорости газа-носителя не является гиперболой; правая часть кривой при увеличении скорости становится все более пологой [см. уравнение (II,51) с учетом (II,27)].

4. При постоянной средней скорости в колонке зависимость между ВЭТТ и средним давлением представляет собой гиперболу с пологой правой ветвью (рис. II,10) [17].

5. Коэффициент быстродействия с уменьшением давления асимптотически увеличивается и стремится к пределу, пропорциональному $1/(G_0 C_1)$. Действительно, если работать при скоростях, когда основной вклад в размытие зон вносят члены E и C_1 , то

$$\lambda \sim \frac{n}{t} \sim \frac{1}{G_0} \cdot \frac{1}{EP + C_1} \quad (II,55)$$

Все перечисленные соображения были основаны на допущении ламинарного потока газа, который наблюдается в хроматографической колонке при обычных скоростях. Переход к турбулентному режиму, приводящему к выравниванию скоростей по сечению колонки и улучшению массопередачи между фазами [18–20], вызывает спад правой ветви кривой $H-\alpha$ при достижении необходимых значений критерия Рейнольдса

$$Re = \frac{d \rho v}{\eta} \quad (II,56)$$

где d — гидравлический диаметр трубки; ρ и η — соответственно плотность и динамическая вязкость газа.

Наряду с увеличением скорости газа-носителя при повышении давления растет плотность подвижной фазы и, например [16], для двуокиси углерода при 80 кгс/см² (40 °C)

Рис. II,11. Зависимость отношения ВЭТТ к диаметру капилляра от числа Рейнольдса Re для метана в азоте (1), *n*-пентана в азоте (2) и *n*-пентана в гелии (3). Капиллярная колонка длиной 21,3 м. Температура 0 °C [18].

отношение ρ/η составляет 1000 с/см², в то время как при 1 кгс/см² это отношение составляет лишь 1 с/см².

Если в капиллярах переход к турбулентному режиму отвечает обычному критическому значению $Re = 2320$, то в насадочных колонках такой режим наступает существенно раньше, при Re порядка 1–100 [21].

Гиддингсу и др. [18] при давлении до 2000 кгс/см² удалось добиться значения Re около 16 000 при средней скорости газа-носителя выше 2000 см/с, что соответствовало скорости на выходе из колонки порядка скорости звука.

На рис. II,11 приведен график зависимости отношения ВЭТТ к диаметру капилляра, стенки которого покрыты слоем адсорбента, от числа Рейнольдса [18]. На графике видно, что при переходе к турбулентному режиму происходит резкое повышение эффективности.

При высоких значениях Re быстродействие колонки таково, что она генерирует тысячи теоретических тарелок за секунду.

Наряду с отмеченным эффектом при повышенных давлениях наблюдается изменение характеристик удерживания сорбатов, вызванное неидеальностью газовой фазы, а также сорбцией элюента неподвижной фазой. Так, на рис. II,12 приведены хроматограммы [22], полученные на одной и той же капиллярной колонке

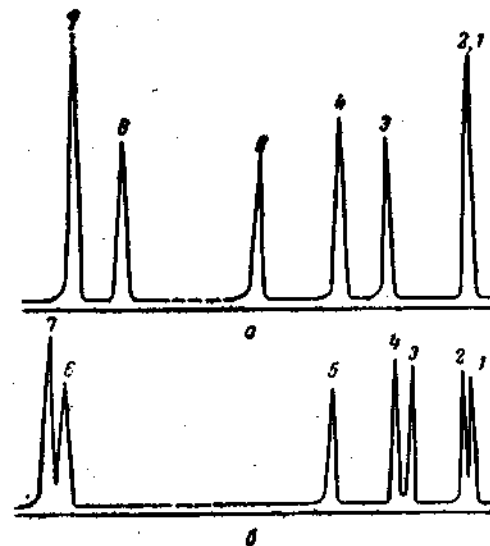


Рис. II,12. Хроматограммы смеси углеводородов, полученные при использовании в качестве газа-носителя азота (а) и водорода (б):

1 — метилциклопентан; 2 — 2,2-диметилпентан; 3 — 2,4-диметилпентан; 4 — бензол; 5 — 2,2,3-триметилбутан; 6 — 3,3-диметилпентан; 7 — циклогексан [22].

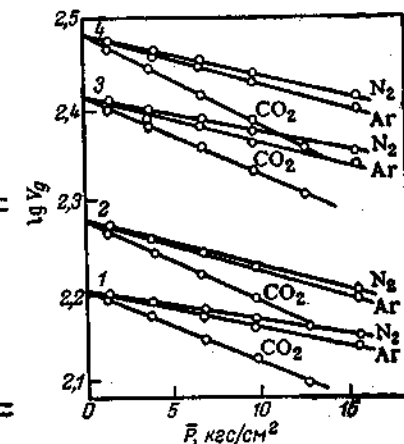


Рис. II,13. Зависимость логарифма абсолютного удельного удерживаемого объема от среднего давления в колонке при 80 °C в среде азота, аргона и двуокиси углерода для диоксана (1), *n*-октана (2), толуола (3) и бутилацетата (4) [24].

(270 м × 0,15 мм) со скваланом при использовании в качестве газа-носителя азота (а) и водорода (б) и давлении на входе около 10,7 кгс/см². Применение азота вместо водорода позволило увеличить коэффициенты селективности для плохо разделяемых пар компонентов. Такое явление было связано с зависимостью между коэффициентом Генри и вторым вириальным коэффициентом в уравнении газового состояния смеси сорбата с газом-носителем. Эта зависимость вытекает из известного в термодинамике соотношения [23]:

$$f = G_0 e^{\beta P} \quad (II,57)$$

где G_0 отвечает $P \rightarrow 0$; β — коэффициент, определяемый неидеальностью газовой фазы.

На рис. II,13 приведен график [24], иллюстрирующий влияние природы газа-носителя и давления в колонке на удерживаемые

объемы сорбатов. На основе зависимостей такого типа разработан ряд методов хроматографического изучения неидеальности газов и жидкостей, что будет подробно рассмотрено в соответствующей главе.

Поскольку с повышением давления происходит увеличение концентрации сорбата в газовой фазе и, следовательно, уменьшение величины R , становится возможным хроматографический анализ веществ, летучесть которых недостаточна для элюирования при обычных условиях, а также соединений, разлагающихся при повышенных температурах. Так, Клеспер и др. [25], используя в качестве подвижной фазы фреоны при сверхкритических условиях (температура 150—170 °С, давление до 136 кгс/см²), добились элюирования из хроматографической колонки порфиринов, которые невозможно анализировать при более высоких температурах вследствие термической нестабильности. В дальнейшем Сад и Рийндерс [26—28], детально исследовав возможности элюентов (*n*-пентана, изопропанола, диэтилового эфира) при сверхкритических условиях, развили метод «флюидной» хроматографии, с помощью которой анализировали многоядерные ароматические углеводороды и другие соединения с температурой кипения до 600 °С. При этом летучесть сорбатов повышалась по сравнению с летучестью при обычных давлениях в 10^3 — 10^4 раз.

Элюирования смеси бензола, нафталина, фенантрена и пирена на колонке с окисью алюминия при 213 °С и 50 кгс/см² (элюент — *n*-пентан) (рис. II,14) можно добиться за 1 мин. Гиддингс и др. [29—31], использовавшие в качестве элюентов двуокись углерода и аммиак при сверхкритических температурах и давлениях до 2000 кгс/см², вызвали миграцию по колонке соединений с молекулярным весом до 400 000 при повышении летучести таких сорбатов в 10^6 раз.

Неподвижная жидкость

Природа неподвижной жидкости является тем основным фактором, который определяет последовательность выхода компонентов из колонки и отношение времени удерживания максимумов их зон. Кроме того, влияние неподвижной жидкости распространяется и на характер размытия хроматографических зон.

Возможность управления селективностью колонки — одно из важнейших преимуществ хроматографии (и в первую очередь газожидкостной) по сравнению с таким распространенным способом разделения, как дистилляция, с помощью которой, в частности, не удается определить детальный состав смесей близки кипящих веществ различного строения. Так, классически трудной задачей является разделение смеси *m*- и *n*-ксилолов, температуры кипения которых различаются лишь десятками долями градуса. На хроматографической колонке эти вещества могут быть полностью разделены (см. рис. II,3 б). Влияние природы неподвижной жидкости на порядок выхода компонентов иллюстрируют хроматограммы, приведенные

на рис. II,15. Так, смесь углеводородов C_6 на колонке (1 м × 0,8 мм) со скваланом на целите-545 элюируется в последовательности: гексен-1, *n*-гексан, бензол, циклогексан, а при использовании в качестве неподвижной жидкости полиэтиленгликолядиацината первым из колонки (2 м × 4 мм) выходит *n*-гексан, за ним циклогексан, гексен-1 и, наконец, бензол.

Таким образом, основным требованием, предъявляемым к неподвижной жидкости, является селективность, которая определяет способность к смещению максимумов зон индивидуальных сорбатов друг относительно друга. Если при разделении двухкомпонентной смеси задача подбора неподвижной фазы решается сравнительно

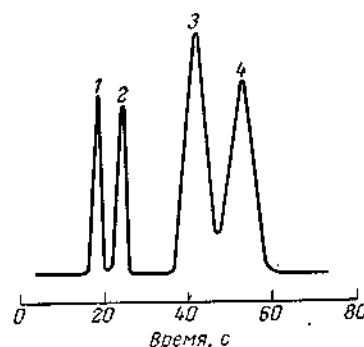


Рис. II,14. Хроматограмма многоядерных ароматических углеводородов, полученная при давлении 50 кгс/см² и температуре 213 °С (адсорбент — окись алюминия, подвижная фаза — *n*-пентан) [28]; 1 — бензол; 2 — нафталин; 3 — фенантрен; 4 — пирен.

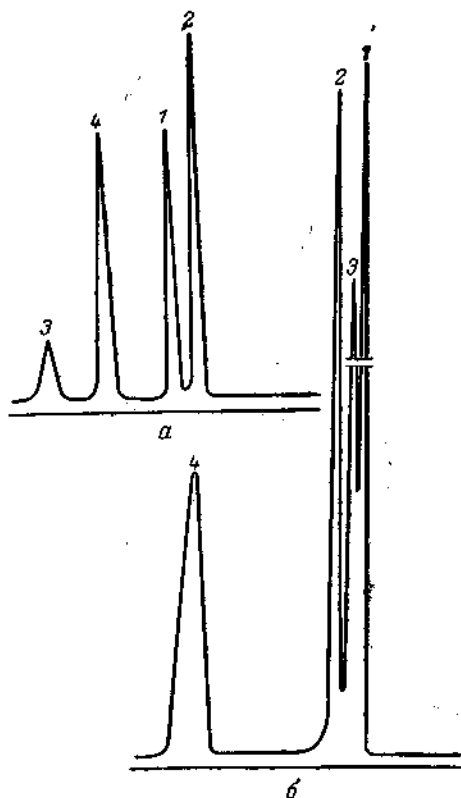


Рис. II,15. Хроматограммы смеси углеводородов, полученные на колонке с 25% сквалана на целите-545 (а) и колонке с 20% полиэтиленгликолядиацината на кирпиче (б): 1 — *n*-гексан; 2 — гексен-1; 3 — циклогексан; 4 — бензол.

просто (не учитывая особых случаев), то для многокомпонентной смеси сорбент, обеспечивающий разделение наиболее «трудной» пары, может либо вызвать взаимное наложение зон других компонентов, либо резко увеличить время анализа. Поэтому выбор неподвижной фазы должен осуществляться с учетом ее селективности, сорбционной емкости по отношению к наиболее сильно сорбирующемуся компоненту и диффузионных характеристик, определяемых вязкостью. С другой стороны, хотя в настоящее время в качестве

неподвижных жидкостей используют несколько сот различных веществ, часто, если задача не является специфической, одно вещество можно заменить другим (или смесью нескольких веществ) с получением практически идентичных хроматограмм исследуемых смесей. Это позволяет исследователю решать значительное число задач при использовании небольшого набора колонок.

Неподвижная жидкость должна отвечать следующим требованиям:

- 1) селективность;
- 2) отсутствие химического взаимодействия с разделяемым веществом, твердым носителем, стенкой колонки и газом-носителем;
- 3) низкое давление пара при рабочих температурах;
- 4) химическая стабильность в условиях применения;
- 5) малая вязкость;
- 6) отсутствие примесей;
- 7) доступность.

Природа неподвижной жидкости. В гл. I были отмечены силы взаимодействия между молекулами растворителей и растворенных веществ, определяющие качество разделения в газо-жидкостной хроматографии. Если растворитель и сорбат (или хотя бы один из них) неполярны, то решающую роль играют силы дисперсионного взаимодействия. Эти силы, как правило, больше для тех сорбатов, которые обладают более высокой температурой кипения (см. рис. II, 15 а).

Джеймс [32], анализируя эфиры жирных кислот на колонке с апиезоном (углеводородной смазкой) в качестве неподвижной фазы, обнаружил, что дисперсионные силы уменьшаются при уменьшении молекулярного веса и увеличении разветвленности молекулы анализируемого вещества. В связи с этим эфиры разветвленных и ненасыщенных кислот движутся по хроматографической колонке с большей скоростью, чем эфиры насыщенных кислот. Было показано, что дисперсионное взаимодействие зависит также от положения двойной связи и конфигурации молекулы. Так, установлено, что удерживаемые объемы транс-изомеров несколько больше, чем удерживаемые объемы цис-изомеров, и их разделение возможно при эффективности колонки в 4000 теоретических тарелок.

Примером действия индукционных сил служит процесс разделения эфиров ненасыщенных кислот с использованием в качестве неподвижных фаз адипинатов полиэтиленгликоля и полипропиленгликоля [32]. Под действием этих жидкостей происходит поляризация двойных связей эфиров ненасыщенных кислот и возрастает удерживаемый объем последних, причем положение двойных связей и пространственная изомерия не играют существенной роли. Действием индукционных сил можно объяснить также разделение близкокипящих ароматических, непредельных и предельных углеводородов на полярных фазах (см. рис. II, 15 б). Весьма интересным примером влияния индукционных сил на разделение компонентов является хроматограмма смеси тиофена с диэтилсульфидом при использовании в качестве неподвижной фазы трикрезилфосфата [33]. Температура кипения и дипольный момент диэтилсульфида больше, чем

тиофена, однако вследствие сильной поляризации молекул тиофена, имеющих ароматический характер, он элюируется после диэтилсульфида *. Естественно, что на колонке с неполярной фазой наблюдается обратный порядок выхода компонентов.

Особенно сильное влияние на качество разделения компонентов смеси оказывает способность к образованию водородной связи. Так, свойство глицерина образовывать водородную связь с водой позволяет использовать его для разделения смесей, содержащих воду [34]. Разделение первичных, вторичных и третичных аминов на полиэтиленоксиде объясняется различной способностью аминов образовывать водородные связи с неподвижной фазой. Например, третичные амины совсем не образуют водородных связей с полиэтиленоксидом, поэтому удерживаемые объемы третичных аминов минимальны [35]. Доля водородной связи в общей энергии взаимодействия веществ уменьшается по мере роста их молекулярного веса. Поэтому, например, при разделении спиртов на диглицерине или полиэфирной смоле [36, 37] вначале элюируется этанол, а затем метанол.

При хроматографическом разделении веществ можно использовать также неподвижные фазы, образующие с разделяемыми компонентами комплексные соединения различной стабильности. Так, при разделении непредельных углеводородов широко используют растворы нитрата серебра [38—42], а для разделения аминов — соли жирных кислот.

При выборе неподвижной фазы следует прежде всего учитывать, что неполярные вещества обычно лучше разделяются на неполярных фазах, т. е. в этом случае применимо правило: «подобное растворяет подобное». Такие неподвижные фазы, как нормальные парафины $C_{12}-C_{18}$, сквалан (2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракозан), медицинское вазелиновое масло, апиезоновые смазки, широко применяют при анализе нефтепродуктов и других углеводородных смесей, когда требуется элюировать вещества в порядке увеличения температур их кипения. Практически аналогичные результаты получаются на колонках со слабополярными фазами, например различными фталатами, себацатами и силоконовыми маслами. Смеси парафиновых и непредельных углеводородов, в зависимости от конкретной задачи, можно разделять как на неполярных, так и на полярных фазах, причем в первом случае olefiny выходят из колонки раньше соответствующих парафинов, а во втором — после них.

Интересно отметить, что при разделении на неполярных фазах полярные соединения элюируются раньше парафинов с такими же температурами кипения. На различии «антиполярности» компонентов анализируемой смеси с неподвижной неполярной фазой основано разделение различных типов кислородсодержащих соединений. Именно благодаря этому удалось разделить спирты и альдегиды и

* Очевидно, здесь, как и в предыдущих примерах, имеется также донорно-акцепторное взаимодействие.

дополнить принцип «подобное растворяется в подобном» словами — «а противоположное разделяет» [43].

Вообще говоря, сравнительно низкое давление пара полярных веществ в чистом состоянии обусловлено ассоциацией молекул. При проведении хроматографического анализа на колонке с неполярной фазой, когда взаимодействием между молекулами растворенного вещества (концентрационным эффектом) можно пренебречь, а между молекулами растворенного вещества и растворителя действуют лишь дисперсионные силы, время удерживания полярного вещества резко уменьшается. Так, при работе на колонке с *n*-гептадеканом пик этиленгликоля, имеющего температуру кипения 197,2 °С, регистрируется между пиками *n*-гексана и *n*-гептана, кипящих соответственно при 68,7 и 98,4 °С.

В табл. 2 *Приложения* приведены данные о возможности использования наиболее распространенных неподвижных фаз для разделения веществ различных классов.

Рассмотрим основные количественные закономерности селективного разделения веществ методом газо-жидкостной хроматографии. В зависимости от объекта исследования селективность можно рассматривать в трех аспектах:

- 1) селективность как способность к разделению каких-либо двух компонентов, например близки кипящих изомеров;
- 2) селективность как способность к разделению компонентов одного гомологического ряда;
- 3) селективность как способность к разделению компонентов двух или нескольких гомологических рядов.

В случае разделения двухкомпонентной смеси селективность неподвижной фазы оценивают на основе отношения удерживаемых объемов сорбатов [44]. Если эту величину обозначить σ_n , то, как следует из уравнения (I,97):

$$\lg \sigma_n = \lg \frac{V'_{уд1}}{V'_{уд2}} = \lg \frac{p_2^s}{p_1^s} + \lg \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \quad (II,58)$$

Поскольку отношение давлений насыщенного пара сорбатов p_2^s/p_1^s определяется только природой последних и температурой опыта, природа неподвижной фазы определяет лишь второе слагаемое правой части уравнения (II,58), т. е. логарифм отношения коэффициентов активности сорбатов в растворе неподвижной жидкости. Эта величина и определяется рассмотренными выше видами межмолекулярных взаимодействий. Из уравнений (I,97), (II,6), (II,7), (II,9) и (II,58) видно, что величина σ_n в значительной степени определяет значения коэффициента селективности K_s и степени разделения K .

При разделении веществ, принадлежащих к одному гомологическому ряду, основным критерием выбора неподвижной фазы может служить отношение удерживаемых объемов двух соседних гомологов σ_r . Обычно считается, что для гомологов, по аналогии с уравне-

ниями (I,12) и (I,14), при постоянной температуре опыта справедливы соотношения:

$$\lg V_{отн} = A_5 + B_5 n_c \quad (II,59)$$

$$\lg V_{отн} = A_6 + B_6 T_{кип} \quad (II,60)$$

$$\lg V_{отн} = A_7 + B_7 \lg p^0 \quad (II,61)$$

Эти соотношения очень широко используют в газовой хроматографии как для идентификации компонентов, о чем речь будет идти ниже*, так и для оценки возможностей той или иной неподвижной фазы. Очевидно, что $\lg \sigma_r = B_5$ (отсюда следует постоянство k_s). Как правило, эта величина уменьшается с повышением температуры и с переходом от неполярной неподвижной жидкости к полярной. Значения $\lg \sigma_r$ для *n*-парафинов даны в табл. 1 *Приложения*. Следует, однако, иметь в виду, что увеличение σ_r может сопровождаться увеличением времени удерживания. Поэтому для проведения быстрого анализа гомологов оптимальной может быть неподвижная фаза с небольшим значением σ_r , но сравнительно малой величиной Γ_0 для наиболее сильно сорбирующегося вещества [в соответствии с уравнением (II,20)]. Детально этот вопрос применительно к анализу гомологов, а также к другим типам задач рассмотрен в работе [48].

Отметим также, что если удерживание выражено индексами I , то в случае разделения двухкомпонентной смеси селективность может быть выражена разностью индексов удерживания

$$\Delta I = 100 \frac{\lg \sigma_n}{\lg \sigma_r} \quad (II,62)$$

Для разделения веществ, принадлежащих к различным гомологическим рядам, следует использовать такую неподвижную фазу, которая вызывает существенный сдвиг линий $\lg V_{отн} - n_c$ (или $\lg V_{отн} - T_{кип}$; $\lg V_{отн} - \lg p^0$), характеризующих один ряд, относительно аналогичной линии, характеризующей другой ряд. Этот «сдвиг» и является основным показателем селективности неподвижной фазы. Количественный мерой селективности неподвижной фазы здесь может быть предложенный Байером [49] параметр σ_n , равный отношению приведенных удерживаемых объемов двух веществ (реальных или гипотетических), принадлежащих к разделяемым гомологическим рядам и имеющих одинаковые температуры кипения (или, точнее, одинаковое давление насыщенного пара при рабочей температуре):

$$\sigma_n = \frac{p_2^s}{p_1^s} \frac{\gamma_2}{\gamma_1} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \quad (II,63)$$

* Строго говоря, зависимости $\lg V_{отн}$ от n_c , $T_{кип}$ и $\lg p^0$ не являются линейными и это учитывается при идентификации компонентов, разделяемых на высокоселективных капиллярных колонках.

Поскольку далеко не всегда можно подобрать соединения с одинаковым давлением насыщенного пара, для определения σ_b целесообразно пользоваться графической интерполяцией линий, соответствующих уравнениям (II,60) и (II,61). Если коэффициенты B в этих уравнениях для обоих рядов близки, то линии параллельны и величина σ_b остается постоянной в широком интервале температур

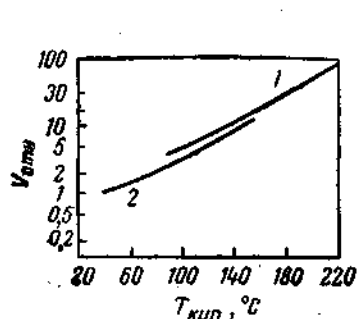


Рис. II,16. Зависимость относительного удерживаемого объема от температуры кипения для n -парафинов (1) и n -алкилбензолов (2). Неподвижная фаза — сквалан, температура 150 $^\circ C$ [51].

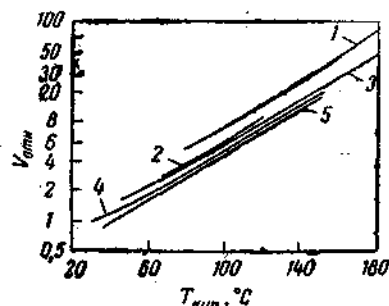


Рис. II,17. Зависимость относительного удерживаемого объема от температуры кипения сорбатов. Неподвижная фаза — ди-(2-этилгексил)себацат, температура 100 $^\circ C$:

1 — олефины; 2 — циклоолефины; 3 — нафтен; 4 — диолефины; 5 — алкилбензолы [51].

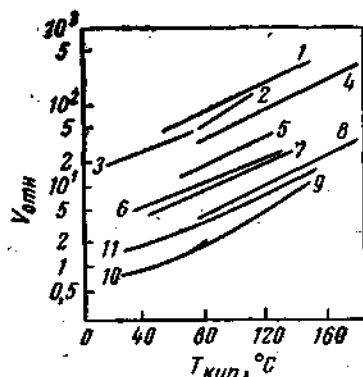


Рис. II,18. Зависимость относительного удерживаемого объема от температуры кипения сорбатов (неподвижная фаза — β, β' -дипиандиэтиловый эфир, температура 67 $^\circ C$):

1 — кетоны; 2 — ацетаты и формиаты; 3 — альдегиды; 4 — алкилбензолы; 5 — ацетилены; 6 — простые эфиры; 7 — диолефины; 8 — алкилциклопентаны; 9 — n -парафины; 10 — олефины; 11 — алкилциклопентаны [51].

кипения. Обычно же определяют некоторые средние значения σ_b . Эти величины для различных фаз и разделяемых гомологических рядов вычислены Байером [50]. Как видно из рис. II,16—II,18 [51], в случае неполярной неподвижной фазы прямые для различных гомологических рядов гораздо ближе друг к другу, чем в случае полярной фазы. Однако, как будет показано в разделе, посвященном выбору оптимальной температуры опыта, величина σ_b не является универсальной характеристикой селективности неподвижной фазы. Ее следует использовать в сочетании с величиной σ_r .

Если молекулы двух гомологических рядов различаются функциональной группой, то отношение удерживаемых объемов компонентов с одинаковым числом углеродных атомов в молекуле (или разность индексов удерживания) является характеристикой этой группы

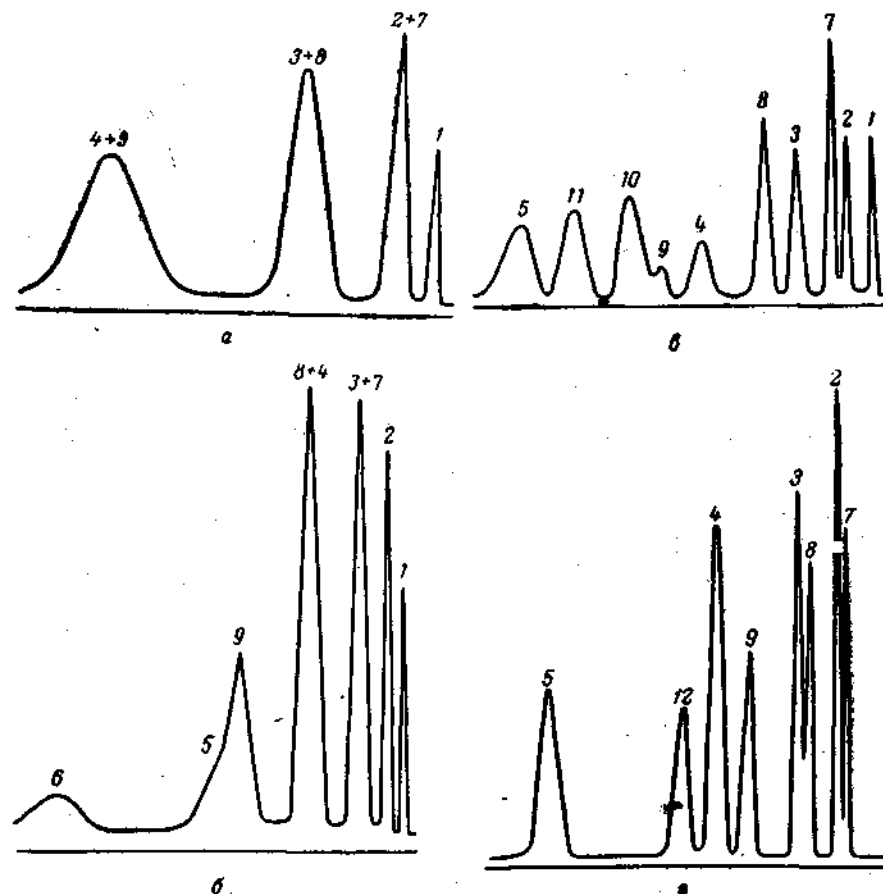


Рис. II,19. Хроматограммы смесей n -парафинов и алкилбензолов при использовании в качестве неподвижных фаз технических фракций жирных кислот — легкой (а), средней (б), кубового остатка (в) — и вазелинового масла (в): 1 — гексан; 2 — гептан; 3 — октан; 4 — нонан; 5 — декан; 6 — ундекан; 7 — бензол; 8 — толуол; 9 — этилбензол; 10 — m - и p -ксилолы; 11 — o -ксилол; 12 — изопропилбензол.

и может оставаться практически постоянным в широком интервале значений n , [52, 55]. Это отношение, называемое фактором удерживания функциональной группы, также можно использовать для оценки селективности неподвижной фазы.

Чтобы ясно представить влияние селективности фазы на качество разделения, рассмотрим анализ смеси нормальных парафинов и алкилбензолов на колонках, содержащих в качестве неподвижных

фаз технические фракции жирных кислот [56] (рис. II,19). Если на хроматограмме, полученной на колонке с легкой фракцией кислот, пик бензола налагается на пик гептана, то при использовании кубового остатка удерживаемый объем бензола увеличивается и бензол элюируется после гептана. Еще большую селективность по отношению к ароматическим углеводородам проявляет средняя фракция кислот, при использовании которой (в качестве неподвижной фазы) бензол элюируется вместе с октаном. Приведенные примеры показывают, что определенная селективность фазы по отношению к одному из двух гомологических рядов еще не обеспечивает разделения соответствующих смесей. Хотя средняя фракция кислот и оказалась наиболее селективной, для четкого разделения парафинов и алкилбензолов больше подходит кубовый остаток или даже неполярное вазелиновое масло (рис. II,19 г).

Смеси соединений, принадлежащих к двум гомологическим рядам, с приблизительно равными для всех компонентов критериями можно разделить двумя способами [57]: использовать или селективный сорбент, или сорбент умеренной полярности. В первом случае наиболее тяжелый компонент первого ряда элюируется до наиболее легкого компонента второго ряда. Например, при анализе смеси парафиновых и ароматических углеводородов цианэтилированные неподвижные фазы могут обеспечить элюирование бензола после *n*-парафинов C_{13} , C_{15} и даже C_{18} [48]. При использовании сорбента умеренной селективности должно обеспечиваться поочередное элюирование компонентов обоих гомологических рядов (рис. II,19 е).

Выбор индивидуальных неподвижных жидкостей, удовлетворяющих в каждом отдельном случае всем требованиям, часто весьма затруднен, особенно если речь идет о разделении не двух, а большего числа гомологических рядов. Поиски таких сорбентов для решения каждой конкретной задачи привели бы к непомерному увеличению числа используемых фаз, которое и без того достаточно велико. Поэтому особенно существенное значение приобретает использование колонок со смешанными сорбентами, позволяющими точно регулировать селективность и «сдвигать» на хроматограмме одни пики относительно других.

Бинарные сорбенты. Чтобы ясно представить преимущества колонок со смешанными сорбентами, рассмотрим простой пример. Для отделения непредельных углеводородов от предельных, как уже отмечалось, используют колонку с раствором нитрата серебра в глицероле (рис. II,20 а). Однако в этом примере парафиновым углеводородам соответствует один пик. В то же время на колонке с неполярным вазелиновым маслом не всегда возможно удовлетворительное отделение этилена от этана и пропилена от пропана, особенно если эффективность колонки низка (рис. II,20 б). Для достижения четкого разделения всех компонентов целесообразно соединить обе колонки последовательно (рис. II,20 в).

Колонки, содержащие несколько индивидуальных сорбентов, можно подготовить различными способами. Секции с индивидуаль-

ными неподвижными жидкостями, нанесенными на твердый носитель, можно соединить последовательно. Такую колонку называют составной. Индивидуальные неподвижные жидкости можно нанести на твердый носитель, полученные сорбенты перемешать и загрузить

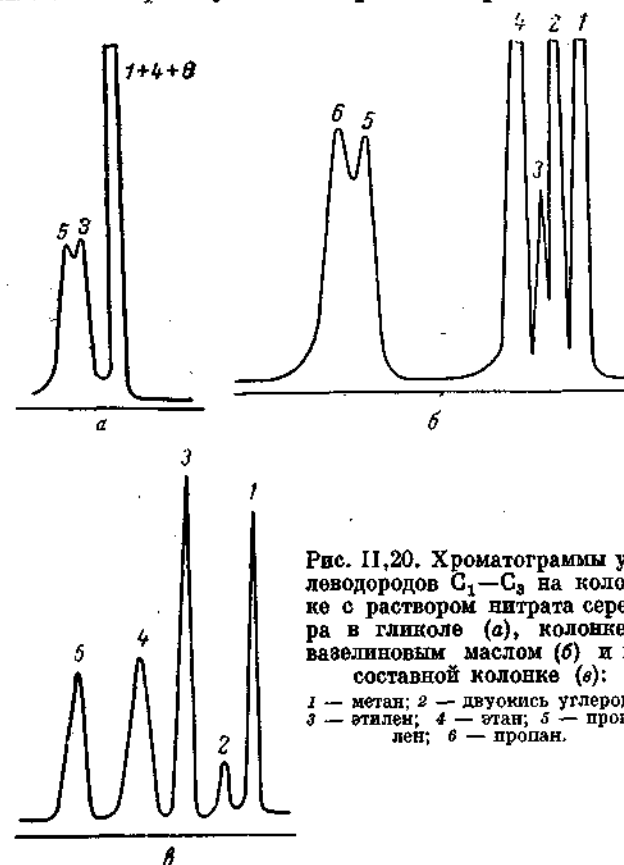


Рис. II,20. Хроматограммы углеводородов C_1-C_3 на колонке с раствором нитрата серебра в глицероле (а), колонке с вазелиновым маслом (б) и на составной колонке (в):

1 — метан; 2 — двуокись углерода; 3 — этилен; 4 — этан; 5 — пропилен; 6 — пропан.

в колонку. Такую колонку называют колонкой со смешанным сорбентом. И, наконец, на твердый носитель можно наносить смесь неподвижных жидкостей. Полученный сорбент называют сорбентом со смешанной неподвижной фазой. Ниже будет показано, что колонки, подготовленные различными способами, очень часто не дают идентичных результатов при анализе одних и тех же смесей.

Для того чтобы подход к выбору сорбента, наиболее выгодного для решения данной задачи, не был эмпирическим, необходимо изучить зависимость элюционных характеристик от соотношения между количествами индивидуальных неподвижных фаз. Рассмотрим вначале разделение на составной колонке, состоящей из секций I и II (в дальнейшем верхние индексы в скобках у различных величин будут соответствовать номеру секции, а нижние, как всегда, номеру

анализируемого компонента [13, 58, 49]. Время удерживания первого компонента при последовательном расположении секций I и II составляет:

Отсюда

$$t_{уд1} = t_{уд1}^I + t_{уд1}^{II}$$

$$t_{уд1} = \frac{V_{уд1}^I}{jIV_{\alpha}^I} + \frac{V_{уд1}^{II}}{jIIV_{\alpha}^{II}} \quad (II,64)$$

Аналогично для второго компонента

$$t_{уд2} = \frac{V_{уд2}^I}{jIV_{\alpha}^I} + \frac{V_{уд2}^{II}}{jIIV_{\alpha}^{II}}$$

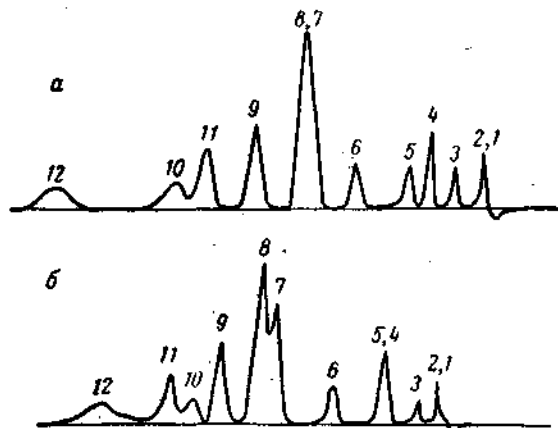


Рис. 11.21. Хроматограммы, полученные на составных колонках при последовательности секций I, II (а) и II, I (б):

1 — этан; 2 — этилен; 3 — пропан; 4 — пропилен; 5 — изобутан; 6 — н-бутан; 7 — бутен-1; 8 — изобутен; 9 — транс-бутен-2; 10 — изобутен; 11 — цис-бутен-2; 12 — н-пентан [60].

Пусть колонка состоит из секций одинаковой длины и гидравлического сопротивления. Тогда при изменении последовательности секций времена выхода компонентов определяются выражениями

$$\bar{t}_{уд1} = \frac{V_{уд1}^I}{jIIV_{\alpha}^I} + \frac{V_{уд1}^{II}}{jIIV_{\alpha}^{II}}$$

$$\bar{t}_{уд2} = \frac{V_{уд2}^I}{jIIV_{\alpha}^I} + \frac{V_{уд2}^{II}}{jIIV_{\alpha}^{II}}$$

Если допустить, что

$$V_{уд1}^I = V_{уд1}^{II} + \Delta V_{уд}^I \text{ и } V_{уд1}^{II} = V_{уд1}^I - \Delta V_{уд}^I$$

то разность времен выхода компонентов при первоначальном расположении секций

$$t_{уд2} - t_{уд1} = \Delta V_{уд}^I \left(\frac{1}{jIIV_{\alpha}^I} - \frac{1}{jIIV_{\alpha}^{II}} \right)$$

а после изменения их последовательности

$$\bar{t}_{уд2} - \bar{t}_{уд1} = \Delta V_{уд}^I \left(\frac{1}{jIIV_{\alpha}^I} - \frac{1}{jIIV_{\alpha}^{II}} \right) = -(t_{уд2} - t_{уд1})$$

Таким образом, при изменении последовательности секций может измениться даже порядок элюирования компонентов. В качестве примера на рис. 11.21 приведены хроматограммы смеси углеводородов C_2-C_5 , полученные на составных колонках [60] (секция I — 25% вазелинового масла на целите, секция II — 40% β, β' -дицианидэтилового эфира на целите). При изменении последовательности секций изменяется, в частности, порядок элюирования изопентана и цис-бутена-2, кроме того, изменяется четкость разделения других компонентов.

Нетрудно показать, что на составной колонке удерживаемый объем компонента составляет:

$$V_{уд} = V_{уд}^I \frac{P_0^I}{P_0} + V_{уд}^{II} \quad (II,65)$$

где P_0^I — давление на выходе из первой секции, т. е. на границе между секциями; P_0 — давление на выходе из колонки.

Эффективный удерживаемый объем

$$V_{эф} = V_{эф}^I \frac{j}{jI} \frac{P_0^I}{P_0} + V_{эф}^{II} \frac{j}{jII} \quad (II,66)$$

Отсюда абсолютный удельный удерживаемый объем определяют по уравнению

$$V_g = \frac{g^I}{g} V_g^I \frac{j}{jI} \frac{P_0^I}{P_0} + \frac{g^{II}}{g} V_g^{II} \frac{j}{jII} \quad (II,67)$$

где g^I и g^{II} — масса неподвижной жидкости в первой и второй секциях.

Аналогично могут быть получены зависимости для коэффициентов распределения и других характеристик удерживания (молярный удерживаемый объем связан с молярным составом сорбента, коэффициент Генри — с объемным).

Для определения оптимальных соотношений между индивидуальными сорбентами можно использовать графические методы. На рис. 11.22 приведена зависимость абсолютных удельных удерживаемых объемов V_g легких углеводородов от состава сорбента, состоящего из раствора нитрата серебра в этиленгликоле (полярный сорбент) на кирпиче (секция I) и вазелинового масла (неполярный сорбент) на кирпиче (секция II). Каждая прямая на графике соответствует определенному компоненту анализируемой смеси. Опти-

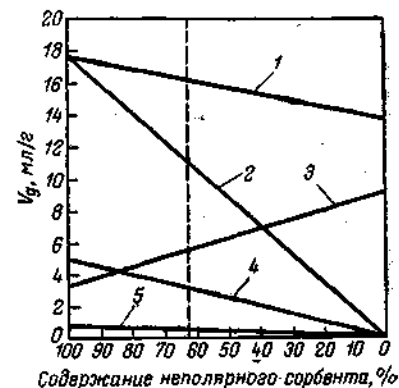


Рис. 11.22. Зависимость абсолютных удельных удерживаемых объемов углеводородов от соотношения содержания полярного и неполярного сорбентов:

1 — пропилен; 2 — пропан; 3 — этилен; 4 — этан; 5 — метан.

мальное соотношение между содержанием индивидуальных сорбентов должно обеспечивать равные расстояния между максимумами пиков на хроматограмме (если это возможно) или, что точнее, постепенно возрастающие расстояния по мере перехода от легких компонентов к тяжелым (поскольку ширина пиков также увеличивается). Приведенный на рис. II,22 график позволил определить оптимальный состав сорбента, при использовании которого получена хроматограмма, приведенная на рис. II,20 в. Если на оси ординат графика типа II,22 отложить значения $V_{эф}$ для секций единичной длины, то ось абсцисс будет указывать соотношения между длинами секций $L^I/(L^I + L^{II})$.

В случае значительного влияния градиентов давления вместо истинной длины секции на графике следует откладывать длину $L_{пр}$, приведенную к среднему давлению в секции:

$$L_{пр}^I = L^I \frac{P_0^I}{P^I} \quad (II,68)$$

где P_0^I — давление на выходе из секции.

Соответствующий график будет приведен ниже.

Детальное рассмотрение вопросов, связанных с размытием зон сорбатов на составной колонке, показало [58, 59], что при малых градиентах давления для ширины пика справедливо соотношение

$$\mu^2 = (\mu^I)^2 + (\mu^{II})^2 \quad (II,69)$$

которое является частным случаем соотношения

$$\omega^2 = (\omega^I)^2 + (\omega^{II})^2 \quad (II,70)$$

При значительных градиентах давления следует пользоваться исправленной шириной пика [см. уравнение (II,46)] и

$$(\omega^0)^2 = (\omega^0 I)^2 \left(\frac{P_0^I}{P^I} \right)^2 \left(\frac{j}{j^I} \right)^2 + (\omega^0 II)^2 \left(\frac{j}{j^{II}} \right)^2 \quad (II,71)$$

причем значения ω^{0I} и ω^{0II} получены на индивидуально работающих секциях I и II при той же средней скорости $\bar{\alpha}$, какая может быть в каждой из них при последовательном соединении (допускается лимитирующая роль внутренидиффузионной массопередачи).

Так как число теоретических тарелок

$$n = \frac{1}{2} \frac{L\alpha}{D_{эфф}}$$

из уравнений (I,69)–(I,71), (II,69) и (II,70) следует, что

$$\frac{L^2 G_0^2}{n} = \frac{(L^I G_0^I)^2}{n^I} + \frac{(L^{II} G_0^{II})^2}{n^{II}} \quad (II,72)$$

где G_0 — эффективные значения G_0 для сорбента, находящегося в составной колонке.

Учет влияния градиентов давления приводит к соотношению

$$\frac{(V_{эф}^0)^2/j^2}{n} = \frac{(V_{эф}^0 I)^2/(j^I)^2}{n^I} + \frac{(V_{эф}^0 II)^2/(j^{II})^2}{n^{II}} \quad (II,73)$$

Из приведенных выше уравнений могут быть получены соотношения для расчета линейного индекса удерживания, коэффициентов селективности и степени разделения [59]. Поскольку аналитические зависимости достаточно громоздки, представляется более целесообразным использование графиков. На рис. II,23 приведен график

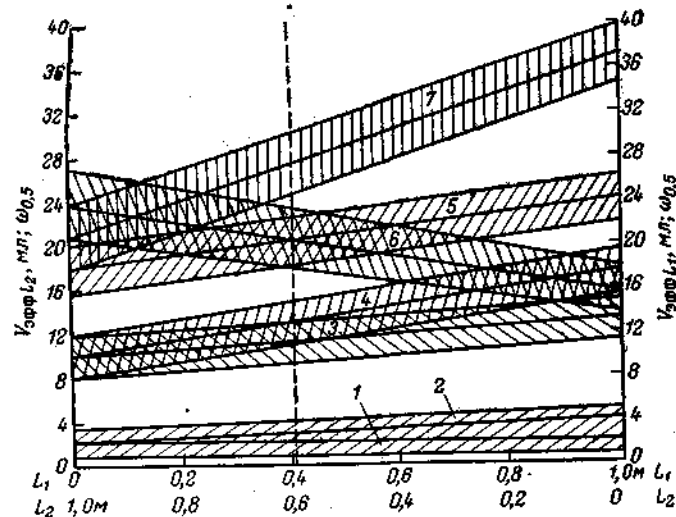


Рис. II,23. Зависимость эффективного удерживаемого объема и ширины пиков (в расчете на единицу длины сорбционного слоя) от соотношения приведенной длины секций с *n*-гептадеканом (L_1) и диизодецилфталатом (L_2): 1 — этилен; 2 — этан; 3 — пропилен; 4 — пропан; 5 — пропансены; 6 — метилэтилен; — изобутан.

зависимости между эффективными удерживаемыми объемами легких углеводородов на колонках единичной длины и приведенными длинами секции с диизодецилфталатом и гептадеканом (20% на кирпиче) [61]. Каждому компоненту анализируемой смеси соответствует полоса, ширина которой отвечает полуширине пика $\omega_{0,5}$ на колонке единичной длины. На основании приведенного графика может быть выбрано оптимальное соотношение между длинами секций, предсказаны значения степени разделения и выбрана необходимая длина колонки. Здесь, как и в приведенном выше примере (рис. II,21), в зависимости от последовательности секций может измениться картина разделения углеводородов. Действительно, при том же соотношении между истинными длинами секций соотношения между приведенными длинами могут быть различными [см.

уравнение (II,68)]. Так, на рис. II,24 даны хроматограммы, полученные на составной колонке длиной 7,2 м при различной последовательности секций. Верхняя хроматограмма отвечает отношению приведенных длин в соответствии с пунктирной линией на рис. II,23, одним пиком регистрируются пропандиен и метилацетилен; изменение последовательности тех же секций ведет к разделению указанных компонентов (значения приведенных длин секций здесь изменяются вследствие изменения градиентов давления).

Расчет удерживания сорбатов на колонках со смешанными сорбентами значительно проще соответствующего расчета составных колонок, так как здесь не следует учитывать влияния градиентов давления. Применимы уравнения типа (II,67) без учета давления и величин j , а также графические методы. Это же справедливо и для

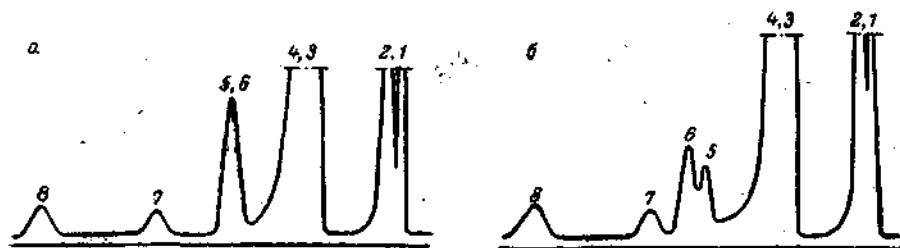


Рис. II,24. Хроматограммы пропан-пропиленовой фракции на составной колонке при различной последовательности соединения секций (а, б):

1 — этилен; 2 — этан; 3 — пропилен; 4 — пропан; 5 — пропандиен; 6 — метилацетилен; 7 — изобутан; 8 — н-бутан

смешанных неподвижных фаз, если их составляющие взаимно нерастворимы*.

Зависимость между удерживанием сорбатов и составом смешанной неподвижной фазы становится более сложной, если индивидуальные неподвижные жидкости взаимно растворимы и, особенно, если между ними наблюдаются специфические взаимодействия [63—70].

Изменение мольной свободной энергии при переходе сорбата из смешанной неподвижной фазы в газообразную можно представить как

$$\Delta F^0 = \sum X_i \Delta F_i^0 + \Delta f' + \Delta f'' \quad (\text{II,74})$$

где X_i — мольная доля i -го растворителя в полиарной неподвижной фазе; ΔF_i^0 — изменение свободной энергии сорбата, соответствующее индивидуальной i -ой неподвижной фазе; $\Delta f'$ — свободная энергия смешения индивидуальных неподвижных фаз; $\Delta f''$ — дополнительная энергия взаимодействия сорбата с смешанным растворителем.

Естественно, что $\Delta f'$ и $\Delta f''$ зависят от состава неподвижной фазы.

* Здесь, однако, необходимо учитывать искажающее влияние адсорбционных факторов [62].

Из уравнения (I,15) с учетом (I,94 а) следует зависимость между мольным удерживанием и мольным составом полиарной неподвижной фазы:

$$\ln V_{mi} = \sum X_i \ln V_{mi} + \frac{\Delta f'}{RT} + \frac{\Delta f''}{RT} \quad (\text{II,75})$$

где V_{mi} — мольное удерживание сорбата индивидуальной i -ой неподвижной жидкостью.

Исследования [69, 70] показали, что в случае использования в качестве сорбатов различных нормальных парафинов величина $\Delta f' + \Delta f''$ остается постоянной и определяется только составом неподвижной фазы. Таким образом, здесь $\Delta f'' = 0$. Отсюда следует, что расчет относительных удерживаемых объемов различных сорбатов, если стандартом является n -парафин, может осуществляться по уравнению

$$\ln V_{отн} = \sum X_i \ln V_{i,отн} + \frac{\Delta f'}{RT} \quad (\text{II,76})$$

причем влияние последнего члена существенно уменьшается, если хроматографируются неполярные сорбаты (такая зависимость может быть использована, в частности, для определения состава смесей практически нелетучих веществ, если эти смеси использовать в качестве неподвижных фаз и анализировать эталонные сорбаты). В работах [69, 71] предложена соответствующая зависимость для индекса удерживания.

Значительные отклонения от линейной связи между логарифмом удерживаемого объема и составом неподвижной фазы наблюдаются в тех случаях, когда имеют место сильные специфические взаимодействия между индивидуальными неподвижными фазами, образование комплексных соединений, клатратов, коллоидных систем, эвтектических смесей [72—77]. В ряде случаев здесь наблюдается переход к вариантам хроматографии, промежуточным между газожидкостной и газо-адсорбционной. Сюда же относятся бинарные сорбенты переменной селективности, хроматографические характеристики которых будут рассмотрены в разделе, посвященном влиянию температурного фактора.

Классификация неподвижных фаз. Выбор индивидуальной или бинарной неподвижной фазы для анализа сложных смесей может быть существенно упрощен, если известна непосредственная связь между удерживанием сорбатов и какой-либо характеристикой неподвижной фазы. При анализе веществ одного класса, например углеводородов, такой характеристикой может служить условная хроматографическая полярность P неподвижной фазы [48, 78—84], которая впервые была введена Горшнайдером [78]. Классификация неподвижных фаз по их условной хроматографической полярности заключается в построении графика (рис. II,25), на левой ординате которого нанесены значения $\lg V_{отн}$ сорбатов на колонке со скваланом при 30 °С, на правой ординате — значения $\lg V_{отн}$ на колонке с β, β' -дигидратилсульфидом также при 30 °С, которым соответствуют значения

условной полярности 0 и 100. Точки, отвечающие каждому из сорбатов (углеводородов), соединены прямыми. На оси абсцисс точки, соответствующие различным неподвижным фазам, располагают так,

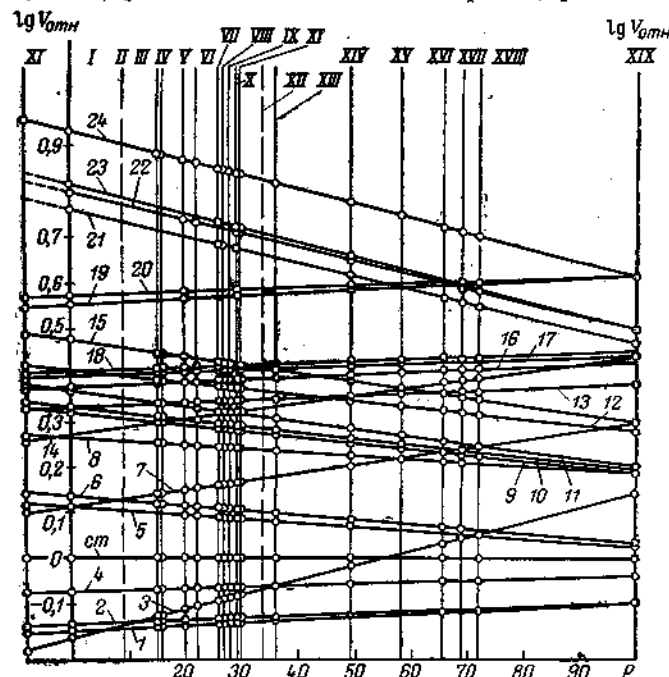


Рис. II,25. Обобщенный график зависимости логарифма относительного удерживаемого объема углеводородов (стандарт — *n*-гексан) от условной хроматографической полярности неподвижной фазы:

1 — 2,3-диметилбутан; 2 — 2-метилпентан; 3 — циклопентан; 4 — 3-метилпентан; 5 — 2,2-диметилпентан; 6 — 2,4-диметилпентан; 7 — метилциклопентан; 8 — 3,3-диметилпентан; 9 — 2-метилгексан; 10 — 2,4-диметилпентан; 11 — 3-метилгексан; 12 — 3-этилпентан; 13 — 1,1-диметилциклопентан; 14 — циклогексан; 15 — *n*-гептан; 16 — *цис*-1,3-диметилциклопентан; 17 — *транс*-1,3-диметилциклопентан; 18 — *транс*-1,2-диметилциклопентан; 19 — *цис*-1,2-диметилциклопентан; 20 — метилциклогексан; 21 — 2-метилгептан; 22 — 3-метилгептан; 23 — 2-этилгексан; 24 — *n*-октан.

Неподвижные фазы: I — сквалан, 30 °C; II — сквалан, 80 °C; III — динонилфталат, 30 °C; IV — трибутилфосфат, 30 °C; V — динонилфталат, 50 °C; VI — диэтилфталат, 30 °C; VII — диэтилфталат или диизоамилфталат, 50 °C; VIII — смешанная фаза (сквалан + трикрезилфосфат, 54 : 46), 30 °C; IX — динонилфталат, 70 °C; X — смешанная фаза (сквалан + трикрезилфосфат, 50,5 : 49,5), 30 °C; XI — диэтилфталат, 70 °C; XII — диэтилфталат, 90 °C; XIII — смешанная фаза (сквалан + трикрезилфосфат, 37 : 63), 30 °C; XIV — смешанная фаза (сквалан + трикрезилфосфат, 37 : 63), 70 °C; XV — трикрезилфосфат, 30 °C; XVI — трикрезилфосфат, 50 °C; XVII — трифенилфосфат, 30 °C; XVIII — трикрезилфосфат, 70 °C; XIX — β,β' -дициандитилсульфид, 30 °C; XX — *n*-октадецен-1, 30 °C.

чтобы, восстановив из них перпендикуляры, можно было определить относительные удерживаемые объемы анализируемых сорбатов.

Следует иметь в виду, что условная полярность является лишь эффективной величиной, она характеризует только положение данной неподвижной фазы на графике типа II,25 и ее значение зависит от исследуемого класса сорбатов и выбранных стандартных жидкостей с нулевой и 100-процентной условной полярностью. Для практи-

ческих целей такие классификационные графики очень удобны. Было показано, что графики $\lg V_{отн} - P$ (аналогично для индекса удерживания) справедливы не только для индивидуальных неподвижных фаз при фиксированной температуре, но также для достаточно широкого интервала температур и для бинарных неподвижных фаз [83, 84]. Действительно, как видно из уравнения (II,76), при $\Delta f \approx 0$, что справедливо для углеводородов, графики $\lg V_{отн} - P$ и $\lg V_{отн} - X$, имеют идентичный характер. Отсюда следует возможность замены широкого ассортимента неподвижных фаз, используемых обычно для анализа, лишь двумя — неполярной и сильно полярной и имитацией неподвижных фаз промежуточной селективности бинарными смесями.

Таким образом, если, например, график показывает, что для разделения исследуемой смеси необходима неподвижная фаза, имеющая условную полярность 20, то может быть использована либо индивидуальная фаза с таким значением P при какой-либо приемлемой температуре, либо бинарная смесь неподвижных фаз, имеющих соответственно большее или меньшее, чем 20, значения P (состав этой смеси также может быть определен из графика типа II,25).

Процесс выбора неподвижной фазы оптимальной селективности может быть автоматизирован, если использовать вычислительную технику. Так, с помощью электронно-вычислительной машины были рассчитаны зависимости числа пиков на хроматограмме от условной полярности P для сложной смеси углеводородов [84]. Разделенными считались пики, для которых $k_c \sqrt{N} \geq 4$ [см. уравнение (II,9)].

Если анализируют смеси сорбатов различной структуры, сорбционные свойства неподвижной фазы уже нельзя охарактеризовать каким-либо одним значением P вследствие многообразия межмолекулярных взаимодействий в колонке. Действительно, например, условная полярность неподвижной фазы, рассчитанная по характеристикам удерживания спиртов, определяется, в основном, энергией водородной связи и по своему значению существенно отличается от условной полярности, рассчитанной по характеристикам удерживания углеводородов. Поэтому Роршнайдер [85] предложил метод расчета индексов удерживания (и относительных удерживаемых объемов) веществ различных классов, основанный на использовании многочлена:

$$I = I_n + ax + by + cz + dt + es \quad (\text{II,77})$$

где I и I_n — соответственно индексы удерживания сорбата на колонке с исследуемой неподвижной фазой и скваланом; a, b, c, d, e — характеристики сорбата; x, y, z, t, s — характеристики неподвижной фазы, учитывающие различные виды межмолекулярных взаимодействий.

В качестве эталонных сорбатов применяют бензол, этанол, метилэтилкетон, нитрометан и пиридин, для которых одна из констант равна 100, а остальные — нулю. Другие сорбаты в качестве эталонов были использованы Мак-Рейнольдсом [86] (см. табл. 3. Приложения). По значениям этих констант можно рассчитать индексы

удерживания на колонках с различными неподвижными фазами и выбрать из них наиболее подходящую колонку для решения конкретной задачи. Из уравнений типа (II,77) также может быть сделан вывод о возможности имитации неподвижных фаз смесями, однако здесь, по-видимому, в общем случае будут необходимы смеси шести и более индивидуальных неподвижных фаз с максимальными значениями соответственно x , y , z , t и s . Эта задача довольно сложна вследствие искажающего влияния различных факторов, к числу которых относятся специфическое взаимодействие между смешиваемыми фазами и т. д. Тем не менее становится очевидным, что ассортимент неподвижных фаз может быть существенно ограничен.

Влияние природы неподвижной фазы на размытие полос. Выше основное внимание уделялось подбору неподвижной жидкости, обеспечивающей необходимую селективность, и не учитывалось влияние природы жидкости на размытие полос. Это влияние, как видно из уравнений (I,53) и (I,54), объясняется зависимостью ВЭТТ как от сорбционных характеристик жидкости, так и от значения коэффициента диффузии в жидкой фазе. Рассмотрим прежде всего влияние коэффициента Генри на характер размытия полос на примере разделения смеси веществ, принадлежащих к одному гомологическому ряду. В первом приближении можно считать, что величина H практически одинакова для всех гомологов, тогда ширина полосы после элюирования пропорциональна общему коэффициенту Генри, т. е. времени удерживания. При этом, как видно из уравнения (II,3), четкость разделения одинакова для любых пар соседних гомологов. Поэтому для разделения, например, смеси пропана и бутана необходима колонка такой же длины, как и для разделения смеси нонана и декана (предполагается также постоянство K_c , что справедливо при значительной сорбции). Разумеется, допущение постоянства H лишь грубое приближение.

Пусть теперь разделение проводят при условиях, оптимальных для заданной продолжительности анализа t , в частности при скорости $\alpha_{\text{опт}}$. Тогда критерий разделения можно определить по уравнению (II,16), которое с учетом уравнения (II,3) примет вид:

$$K^2 = 0,045 \left(\frac{\Gamma \kappa_1}{\Gamma \kappa_1 + \kappa} \right)^2 \frac{L/\alpha}{C_1} \quad (\text{II,78})$$

Поскольку для данного гомологического ряда справедливо соотношение

$$\lg \Gamma = A_8 + B_8 n_c, \quad (\text{II,79})$$

то принимая во внимание зависимость (I,21), легко видеть, что величина $D_{\text{ж}}$ пропорциональна $1/n_c^{2,5}$, т. е.

$$D_{\text{ж}} \sim \frac{1}{V n_c} \sim \frac{1}{V (\lg \Gamma / B_8) - (A_8 / B_8)}$$

Тогда после дифференцирования K^2 по Γ , учитывая принятые допущения и уравнение (I,53)

$$C_1 = \frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{\Gamma'}{(\Gamma' + 1)^2} \cdot \frac{d_{\text{ж}}^2}{D_{\text{ж}}}$$

получим, что для наилучшим образом разделяющейся пары

$$\lg \Gamma \approx 0,22 + A_8$$

Отсюда число атомов углерода в молекуле наилучшим образом отделяемого компонента составляет:

$$n_c \approx \frac{0,22}{B_8} \quad (\text{II,80})$$

Можно показать [см. уравнения (II,3) и (I,37)], что

$$K^2 = 0,045 \frac{(\Delta \Gamma)^2 \kappa_1^2}{(\Gamma \kappa_1 + \kappa)^2} \cdot \frac{L}{H} \quad (\text{II,81})$$

Из уравнения (II,78) с учетом (I,21) следует, что если основным фактором, влияющим на размытие хроматографических полос, является внутренидиффузионная массопередача, то степень разделения двух пар соседних гомологов определяется соотношением

$$\frac{K_1^2}{K_2^2} = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{0,5} = (k'_0 + 1) \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{0,5} \quad (\text{II,82})$$

где Γ_1 и Γ_2 — коэффициенты Генри для первых компонентов разделяемых пар гомологов; M_1 и M_2 — молекулярные веса соответствующих компонентов.

Таким образом, при достаточно больших молекулярных весах четкость разделения в гомологическом ряду равномерно улучшается с увеличением M . Поскольку при достаточных значениях M влиянием второго множителя правой части уравнения (II,82) можно пренебречь, в соответствии с уравнением (II,79) имеем

$$\lg K = A_8 + 0,5 B_8 n_c \quad (\text{II,83})$$

$$\lg V_{\text{отн}} = \lg \Gamma + \text{const} = A_{10} + B_8 n_c \quad (\text{II,84})$$

где A_8 и A_{10} — константы.

Таким образом, когда преобладает внутренняя диффузия, наклон прямой в координатах $\lg K - n_c$ приблизительно в два раза меньше наклона прямой в координатах $\lg V_{\text{отн}} - n_c$.

Если рассматривать влияние величины Γ лишь на член внутренидиффузионной массопередачи, то нетрудно показать, что величина ВЭТТ максимальна при $\Gamma = \kappa/\kappa_1$. Это соответствует значению $C_{\text{дмакс}} = (2/\pi^2) \cdot (d_{\text{ж}}^2/D_{\text{ж}})$ [см. уравнение (I,53)], причем предполагается, что при переходе от одного компонента к другому величина $D_{\text{ж}}$ не изменяется. Если рассматривать уравнение (I,53) полностью, то получается весьма сложная картина [87]. Вообще принято считать, что для насадочных колонок величина ВЭТТ уменьшается с увеличением Γ .

Для не очень слабо сорбирующихся веществ, имеющих близкое строение, справедливо эмпирическое соотношение между временем удерживания и шириной пика:

$$\tau = A_{11} + B_{11}t_{уд} \quad (II,85)$$

(A_{11} и B_{11} — константы), которое используется как для оценки эффективности колонки, так и для количественной интерпретации хроматограмм [88—90].

Из уравнений (I,103) и (II,85) следует, что

$$n = 5,55 \left[\frac{1}{(A_{11}/t_{уд}) + B_{11}} \right]^2 \quad (II,86)$$

и при бесконечном увеличении $t_{уд}$ эффективность колонки стремится к

$$n_{\infty} = 5,55 \left(\frac{1}{B_{11}} \right)^2 \quad (II,87)$$

При малой сорбируемости анализируемых веществ в капиллярной хроматографии, как показал Дести [91] основную роль играет

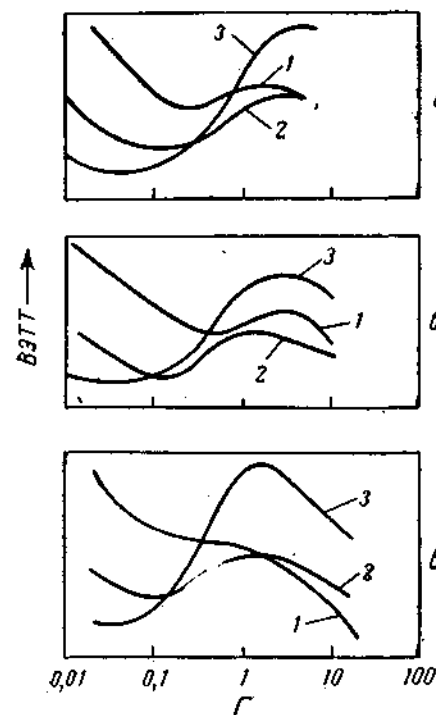


Рис. 11.26. Зависимость ВЭТТ от сорбируемости (Γ') для капиллярных колонок с d_n соответственно 0,29 (а), 0,55 (б) и 0,90 (в) ммк при 25 °С и различных скоростях потока [91]:

1 — 5 см/с; 2 — 10 см/с; 3 — 25 см/с.

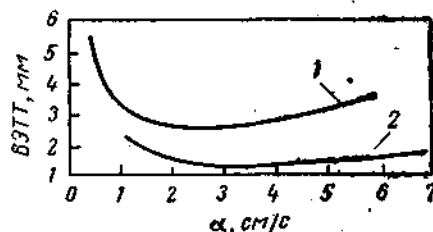


Рис. 11.27. Зависимость ВЭТТ от скорости газа-носителя при использовании неподвижных жидкостей различной вязкости:

1 — карбовакс 400; 2 — фенилацетонитрил.

первый член уравнения (I,54). Так как $D \sim 1/M$, величина ВЭТТ уменьшается с ростом молекулярного веса компонентов разделяемой смеси, а следовательно, и с ростом Γ' . При дальнейшем увеличении Γ' значение ВЭТТ начинает возрастать вследствие увеличения членов с C_1 и C_2 и проходит через максимум (рис. 11.26).

Для обеспечения высокой эффективности вязкость неподвижной жидкости должна быть достаточно низкой. Это совершенно естественно, если учесть, что вязкость обратно пропорциональна коэффициенту диффузии $D_{ж}$. В качестве примера на рис. 11.27 приведен

график, полученный Даффилдом и Роджерсом [92]. Ими были проведены анализы на насадочной колонке с полиэтиленгликолем (карбаваксом 400), имеющим вязкость $102 \cdot 10^{-3}$ Па·с (25 °С), и фенилацетонитрилом, вязкость которого $1,98 \cdot 10^{-3}$ Па·с (25 °С). В первом случае анализируемым веществом был гексадиен-1,5, во втором — 2,3-диметилбутан. При этом величины Γ' оказались практически одинаковыми (14,63 и 15,21 соответственно). Как видно из графика, значение ВЭТТ при использовании жидкой фазы с малой вязкостью существенно меньше.

Вязкости некоторых неподвижных жидкостей приведены в табл. 2 Приложений.

Количество жидкой фазы. Влияние количества неподвижной жидкости на четкость разделения веществ проявляется следующим образом: во-первых, κ_1 и d_n определяют значение ВЭТТ, во-вторых, κ_1 влияет на коэффициент селективности колонки K_c [см. уравнение (II,9)] и, в-третьих, количество неподвижной жидкости определяет относительный вклад в удерживание и эффективность адсорбционных факторов (адсорбция на поверхности газ—жидкость, газ—твердое тело и жидкость — твердое тело).

Выше было показано, что коэффициент K_c увеличивается с увеличением количества жидкости. Если считать, что для насадочной колонки κ_1 имеет порядок 0,1, а для капиллярной — 0,01, то отношение коэффициентов селективности колонок

$$\frac{K_{c, \text{насад}}}{K_{c, \text{кап}}} = 10 \frac{0,01\Gamma + \kappa_{\text{кап}}}{0,1\Gamma + \kappa_{\text{насад}}}$$

Полагая $\kappa_{\text{кап}} \approx 1$ и $\kappa_{\text{насад}} \approx 0,5$, имеем: $K_{c, \text{насад}}/K_{c, \text{кап}} \approx 1 + 100/(\Gamma + 5)$. Эта разница особенно ощутима для малых значений Γ , и если, например, $\Gamma = 5$, то для получения одинаковой четкости разделения пиков капиллярная колонка должна быть в 100 раз длиннее насадочной. (В действительности отношение $\kappa_{1, \text{насад}}/\kappa_{1, \text{кап}}$ может быть еще больше.) Однако уменьшение количества жидкости ведет к уменьшению значения ВЭТТ, что может компенсировать эффект понижения селективности.

Нетрудно показать, что имеется оптимальное значение κ_1 (и d_n), обеспечивающее максимальную четкость разделения на колонке данной длины. Так, при разделении *m*- и *n*-ксилолов практически одинаковую четкость разделения обеспечивают колонки с 15 и 20%-ной пропиткой хромосорба смесью бентона-34 и динонилфталата. При этом выполняется соотношение [93]

$$\frac{K_{c1}^2}{K_{c2}^2} \approx \frac{n_2}{n_1}$$

где индекс 1 относится к колонке с 15% фазы, индекс 2 — к колонке с 20% фазы.

Обычно масса пропитки составляет от 5 до 40 г неподвижной жидкости на 100 г твердого носителя.

Если разделение проводят при заданной продолжительности t , то при учете массопередачи только в жидкости

$$K^2 = \frac{\pi^2}{177,6} \cdot \frac{\Delta F}{F} \cdot \frac{\Delta F}{(\kappa/\kappa_1) + F} \cdot \frac{D_{ж}}{d_n^2} t \quad (\text{II},88)$$

и при $\kappa_1 \sim d_n$ величина $\partial K^2/\partial \kappa_1$ всегда отрицательна. Таким образом, четкость разделения улучшается с уменьшением количества жидкости. Так, Лойд и др. [94] показали, что при уменьшении степени пропитки от 30 до 10% продолжительность разделения (при

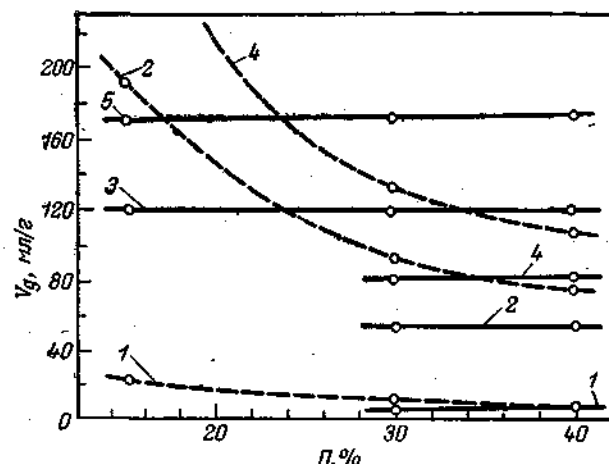


Рис. II,28. Зависимость абсолютного удельного удерживаемого объема сорбатов при 100 °С от степени пропитки Π твердого носителя скваланом (пунктирные линии — хромсорб W, сплошные — хромсорб W, модифицированный 0,1% карбовакса 600):

1 — этанол; 2 — диоксан; 3 — толуол; 4 — пиридин; 5 — н-октан.

заданной четкости) шестикомпонентной смеси углеводородов C_4 (газ-носитель—водород) уменьшается от 90,9 до 25,2 с.

Для быстрого разделения тяжелых веществ целесообразно использовать очень малые количества неподвижной фазы. Например, Хишта и др. [95], используя стеклянные шарики диаметром 200 мкм, покрытые силиконом (0,05—0,2%), разделяли углеводороды типа n -октакозана и антрацена, а также другие высококипящие продукты.

Исследования показали, что при малом количестве неподвижной фазы в колонке и достаточно высокочувствительном детекторе можно анализировать вещества, у которых давление насыщенного пара при температуре колонки составляет десятки и даже сотые доли мм рт. ст.

Однако следует иметь в виду, что при малых количествах неподвижной жидкости существенную роль играет массопередача в газовой фазе, а также адсорбционная активность твердого носителя.

Поэтому здесь целесообразно применять стеклянные шарики с малой поверхностью, а не обычные твердые носители.

Следует также отметить, что в насадочной колонке толщина пленки d_n не всегда пропорциональна κ_1 , поскольку жидкость распределена на носителе не в виде равномерной пленки, а в виде отдельных капель (в порах).

Влияние адсорбционных факторов на удерживание сорбатов в газо-жидкостной хроматографии может быть учтено, если величину общего коэффициента Генри [уравнение (I,37)] записать в виде:

$$\Gamma_0 = \Gamma \kappa_1 + \kappa + \Gamma_1 s_1 + \Gamma_2 s_2 + \Gamma_3 s_3 \quad (\text{II},89)$$

где Γ_1 , Γ_2 и Γ_3 — коэффициенты адсорбции на межфазных границах газ — твердое тело, газ — жидкость и жидкость — твердое тело; s_1 , s_2 , s_3 — соответствующие значения удельной поверхности (на единицу объема сорбционного слоя).

Очевидно, что третье слагаемое правой части уравнения (II,89) играет существенную роль при малом количестве неподвижной жидкости, когда она не покрывает полностью поверхности твердого носителя. Влияние последних двух слагаемых также уменьшается с ростом процента пропитки, однако может оставаться значительным, особенно в тех случаях, когда полярные сорбаты анализируются на колонке с неполярной неподвижной фазой, нанесенной на полярный твердый носитель (член с Γ_3), или на колонке с полярной неподвижной фазой (член с Γ_2 [95—101]). Так, на рис. II,28 дан график зависимости абсолютного удельного удерживаемого объема некоторых сорбатов на колонке со скваланом от степени пропитки. Наряду с влиянием на характеристики удерживания адсорбционного фактора может существенно нарушиться и симметрия пика. Имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о том, что, как правило, адсорбционные факторы перестают вносить существенный вклад в удерживание лишь при содержании неподвижной фазы более 25% к массе твердого носителя. При этом следует обращать особое внимание на тщательность подготовки колонки, включая дезактивацию твердого носителя (см. ниже).

Адсорбционные факторы могут служить и средством регулирования селективности хроматографической колонки.

Если в уравнении (I,90) коэффициент Γ в соответствии с (I,37) заменить на величину $(\Gamma_0 - \kappa)/\kappa_1$, взятую из соотношения (II,89), то при достаточном покрытии носителя неподвижной фазой

$$V_g = \frac{273,16}{T_p} \left(\Gamma + \frac{\Gamma_2 s_2 + \Gamma_3 s_3}{\kappa_1} \right) \quad (\text{II},90)$$

Если считать, что величины s_2 и s_3 не изменяются с изменением количества неподвижной фазы, а значение κ_1 пропорционально последнему, то удерживаемый объем V_g оказывается обратно пропорциональным степени пропитки. Как видно из рис. II,29 [102], при изменении степени пропитки хромсорба Р полиэтиленгликолем может изменяться даже порядок элюирования сорбатов.

Методы нанесения жидкой фазы. Существенную роль при подготовке колонки играет метод нанесения жидкости на твердый носитель или стенку капиллярной колонки, который должен обеспечивать максимально возможную равномерность толщины пленки. Обычно используют один из четырех способов пропитки твердого носителя.

1. Необходимое количество жидкой фазы помещают в круглодонную колбу, при вращении которой жидкость размазывается по стенкам. Затем в колбу насыпают твердый носитель и вращают ее

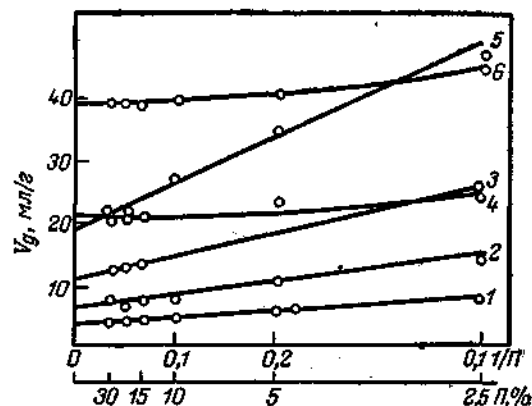


Рис. II, 29. Зависимость абсолютного удельного удерживаемого объема сорбатов от степени пропитки II хромсорба Р карбоваксом 20М [102]:

1 — н-гептан; 2 — н-октан; 3 — н-нонан; 4 — н-декан; 5 — пропанол-1; 6 — н-бутанол-1

(под углом 45°) до тех пор, пока частицы носителя не перестанут прилипать к стенке, т. е. впитывают в себя жидкость. Однако при этом способе жидкость не распределяется равномерно, и носитель следует использовать лишь при проведении грубых анализов.

2. Жидкую фазу растворяют в летучем растворителе (ацетоне, диэтиловом или петролейном эфире, дихлорэтаноле, четыреххлористом углероде, метаноле) и помещают в круглодонную колбу, в которую затем насыпают носитель. Количество растворителя должно быть таким, чтобы весь носитель был погружен в жидкость. Колбу помещают на водяную баню или присоединяют к вакуум-наосу и удаляют растворитель при непрерывном перемешивании содержимого колбы. После полного удаления растворителя сорбент считают готовым.

3. Твердый носитель загружают в колонку и пропускают через нее раствор жидкой фазы в летучем растворителе. Когда состав раствора, выходящего из колонки, перестанет отличаться от состава вводимой смеси, пропускание жидкости через колонку прекращают,

а оставшийся в колонке растворитель удаляют в токе газа. При этом методе трудно точно регулировать степень пропитки.

4. Воронку с сеткой [6] помещают в жидкостную баню, температура которой приблизительно на 10°C ниже температуры кипения растворителя. На сетку насыпают твердый носитель и пропускают снизу сухой газ. Сверху в воронку направляют распыленный раствор неподвижной фазы. При этом одновременно происходит обработка носителя жидкостью и испарение растворителя.

Из описанных способов предпочтение следует отдать второму и четвертому, поскольку они обеспечивают наиболее равномерное нанесение жидкости. Нужно лишь опасаться истирания носителя при использовании последнего метода.

С целью удаления влаги и пузырьков газа из пор носителя предложено [103] вначале вакуумировать носитель, а затем наносить неподвижную жидкость по второму методу. При этом создаются условия для более равномерного распределения жидкости и становится возможно получить сорбент с высокой степенью пропитки (до 90—100% к массе носителя).

Обычно вновь подготовленную колонку кондиционируют в токе газа-носителя при рабочей температуре (или выше нее на $10\text{--}20^\circ\text{C}$) в течение 12—16 ч.

Для нанесения жидкой фазы на капиллярную колонку используют систему [7], изображенную на рис. II, 30. Вначале для очистки внутренней стенки металлической колонки в сосуд 4 наливают немного ацетона, который под давлением газа проходит через колонку. Затем колонку промывают диэтиловым эфиром, петролейным эфиром и, наконец, бензолом. После этого сосуд заполняют раствором неподвижной жидкости, который также пропускают через колонку. Следующим этапом является продувка колонки газом (часто при повышении температуры до рабочей). Во избежание засорения капиллярной колонки газ следует тщательно очищать от механических примесей.

На толщину образовавшейся пленки жидкости влияют различные факторы, к которым относятся концентрация неподвижной жидкости в растворителе, природа растворителя, скорость перемещения жидкой «пробки» через колонку. Обычно в качестве растворителей неподвижной фазы используют петролейный и диэтиловый эфиры, пентан, гексан, хлороформ, бензол, причем содержание неподвижной фазы колеблется от 0,1 до 20% в зависимости от задаваемой толщины пленки.

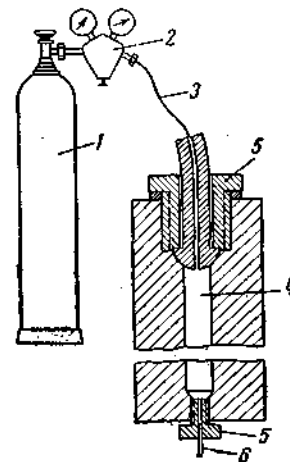


Рис. II, 30. Система для нанесения жидкой фазы на стенку капиллярной колонки:

1 — баллон с газом; 2 — редуктор; 3 — соединительный капилляр; 4 — сосуд для жидкости; 5 — гайки; 6 — капиллярная колонка.

Опыт показывает, что эффективность капиллярных колонок с полярными неподвижными фазами, как правило, ниже, чем колонок с неполярными фазами, особенно когда колонка сделана из меди или сплава на ее основе. В этом случае для повышения эффективности предлагается предварительное окисление внутренней поверхности колонки кислородом воздуха.

Летучесть неподвижной жидкости. Как уже отмечалось, неподвижная жидкость должна быть при температуре разделения практически нелетучей. Иначе с течением времени она будет удаляться из колонки, что вызовет уменьшение времени удерживания вещества и ухудшение эффективности разделения вследствие неравномерности распределения фазы по длине колонки, а также скажется на рабочих характеристиках детекторов, особенно высокочувствительных. В препаративной хроматографии при использовании летучей неподвижной фазы выделяемые вещества загрязняются ею. Обычно рекомендуется, чтобы давление пара жидкой фазы при рабочей температуре не превышало 0,5 мм рт. ст. Однако при использовании высокочувствительных детекторов даже такая летучесть слишком велика. В таких случаях верхним температурным пределом неподвижной фазы, по-видимому, следует считать температуру, при которой концентрация неподвижной фазы в газе-носителе составляет 10^{-6} г/мл.

Необходимо иметь в виду, что летучесть неподвижной фазы в колонке определяется не только давлением ее насыщенного пара, но и ее термической стабильностью, а также сорбционной каталитической активностью твердого носителя. Последний, сорбируя жидкость, понижает ее летучесть [104] и, кроме того, каталитическая активность носителя может вызвать разложение неподвижной фазы с образованием летучих продуктов.

Следует также отметить, что примеси кислорода в газе-носителе могут значительно снизить верхний температурный предел неподвижной фазы (иногда более чем на 100 °C).

Летучесть неподвижной фазы определяют следующим образом [105]. Смешивают 2,0 г неподвижной фазы с 8,0 г прокаленного огнеупорного кирпича и помещают смесь в стеклянную трубку известной массы (закрытую с одной стороны стеклянным фильтром). Слой сорбента несколько уплотняют, постукивая по трубке, вновь взвешивают ее и закрывают второй конец стеклянной ватой. Затем трубку соединяют с системой подачи азота (состоящей из баллона, регулятора давления, ротаметра и нагревателя) и помещают в термостат. Расход азота поддерживают равным 15 мл/мин. Через 1 ч трубку извлекают из термостата, отсоединяют от системы подачи азота, охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают. После этого процесс повторяют. Регистрируют потери неподвижной фазы в течение первого часа и определяют средние потери в течение последующих трех часов.

Другой метод изучения летучести неподвижной фазы предусматривает использование дериватографии [106, 107], что позволяет

определить не только потери, но и характер процессов, обуславливающих летучесть. Значения верхних температурных пределов для различных неподвижных фаз приведены в табл. 2 *Приложения*.

Существует и нижний температурный предел использования неподвижной жидкости, который связан с повышением вязкости и фазовыми переходами. Однако если повышение вязкости действительно вызывает ухудшение эффективности (что рассмотрено выше), то переход жидкой фазы в твердое состояние в ряде случаев может быть положительным фактором в зависимости от характера задачи. Работа сорбента при различных фазовых состояниях рассматривается в разделе, посвященном влиянию температуры на хроматографический процесс.

Вопросы, связанные с выбором неподвижной фазы, исследованием ее селективности и других характеристик, детально рассмотрены в литературе [108, 109].

Твердый носитель

Основное назначение твердого носителя в хроматографической колонке — обеспечивать наиболее эффективное использование неподвижной жидкости. В связи с этим носитель должен обладать следующими свойствами:

- 1) значительной удельной поверхностью, позволяющей нанести жидкость в виде тонкой пленки и не допускающей ее перемещения под действием силы тяжести или по другим причинам;
- 2) малой адсорбционной способностью по отношению к разделяемым веществам;
- 3) отсутствием каталитической активности;
- 4) достаточной механической прочностью, так как в процессе подготовки сорбента и заполнения колонки происходит истирание частиц носителя;
- 5) способностью к равномерному заполнению колонки и сравнительно небольшим сопротивлением слоя потоку газа-носителя;
- 6) стабильностью при повышенных температурах.

Выше было указано, что малая толщина слоя жидкой фазы способствует быстрому установлению равновесия между фазами, в связи с чем весьма желательно, чтобы твердый носитель обладал достаточно большой удельной поверхностью. Высокая пористость носителя необходима также для того, чтобы жидкость не стекала с зерен. Однако поры должны быть широкими, так как узкие поры создают дополнительное сопротивление массопереносу. Непористые носители используют лишь в особых случаях.

По литературным данным [109] оптимальной для твердого носителя является удельная поверхность $1-2$ м²/г и размер пор $(0,5-1,5) \cdot 10^{-3}$ мм.

Если твердый носитель существенно адсорбирует какое-либо из разделяемых соединений, то соответствующий пик на хроматограмме становится асимметричным (размытие тыла, поскольку

изотерма адсорбции носителя обычно выпуклая). Качество разделения при этом, естественно, ухудшается. Для оценки адсорбционной способности твердого носителя (если изотерма адсорбции линейна) можно использовать коэффициент асимметрии

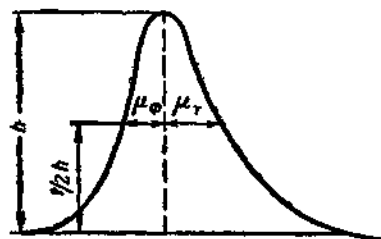


Рис. II,31. Асимметричный пик на хроматограмме.

$$v = \frac{\mu_T}{\mu_F} \quad (\text{II,91})$$

где μ_T и μ_F — отрезки, указанные на рис. II,31 (ширина тыла и ширина фронта); $\mu_T + \mu_F = \mu_{0.5}$.

Естественно, что для симметричного пика $v = 1$.

Адсорбционная активность носителя влияет также на удерживаемые

объемы веществ, причем эта величина может изменяться в зависимости от количества разделяемой смеси. Так, на рис. II,32 приведены хроматограммы, полученные при 40 °С на колонке (70 см × 0,9 мм) с целитом, пропитанным *n*-гептадеканом (10%). В этом

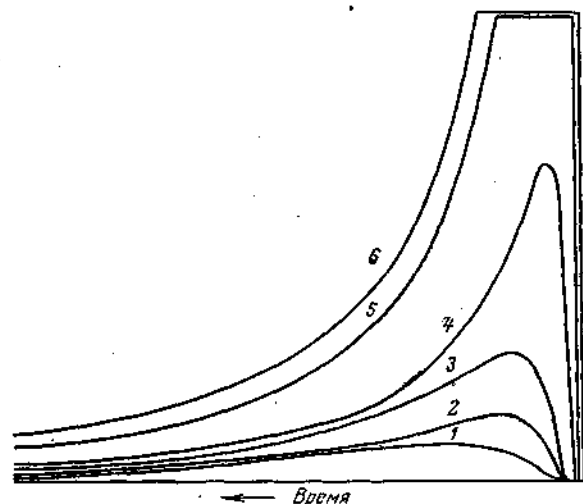


Рис. II,32. Изменение формы пика в зависимости от размера пробы.

случае разделение проводят в области адсорбционного насыщения носителя, поэтому увеличение количества разделяемой смеси (от 1 к 6) ведет к уменьшению удерживаемого объема, который асимптотически стремится к значению, обусловленному лишь адсорбционным коэффициентом Генри (если активность носителя велика, то он начинает играть роль адсорбента, определяющего разделение данной смеси). Разумеется более полная характеристика формы пика может

быть получена с помощью метода моментов (см. гл. 1) с учетом уравнения (II,89).

В некоторых случаях, например при разделении спиртов, когда происходит их дегидратация, может проявляться каталитическая активность твердого носителя, что иногда существенно искажает хроматограмму. Известны также случаи изомеризации терпенов (превращения β-пинена в α-пинен, камфен и лимонен) при разделении на колонке с неподвижной жидкостью, нанесенной на кирпич [110, 111].

В результате истирания частиц твердого носителя образуется пыль, которая увеличивает гидравлическое сопротивление колонки, а также вызывает образование на поверхности носителя новых адсорбционных центров.

Природа твердого носителя. В первой из работ, посвященных газо-жидкостной хроматографии, Джеймс и Мартин [11] в качестве твердого носителя использовали соответствующим образом обработанную диатомитовую глину (кизельгур), называемую целитом-545*. Для удаления мелких частиц Джеймс и Мартин суспендировали целит в воде (высота слоя 18 см). Частицы, не осевшие в течение 3 мин, удаляли вместе с водой. После трех-четырёхкратного повторения такой операции осевшую фракцию прокаливали в муфельной печи 3 ч, затем обрабатывали разбавленной соляной кислотой для удаления железа, промывали дистиллированной водой и высушивали при 145 °С.

Другим видом твердого носителя является огнеупорный кирпич, обладающий большей по сравнению с целитом-545 механической прочностью и проницаемостью и выпускаемый в различных модификациях. Основные свойства приведены в табл. 5, 6 Приложения.

Наибольшего внимания заслуживает получаемый из кирпича хромосорб, выпускаемый в виде хромосорба W (белый), хромосорба Р (розовый), хромосорба G (перламутрового цвета) и хромосорба А (розовый, для препаративной хроматографии). Наиболее инертным является хромосорб W, кальцинированный с добавкой 3% карбоната натрия. Розовый хромосорб — более твердый и тяжелый материал, чем белый; его пористость выше. Однако вследствие некоторой адсорбционной активности он вызывает искажение пиков, соответствующих соединениям, молекулы которых содержат, например, кислород и азот.

Для анализа полярных соединений используют хромосорб G, который обладает большей механической прочностью, чем хромосорб W. Поскольку плотность хромосорба G в два с лишним раза превышает плотность хромосорба W, весовой процент пропитки его неподвижными фазами должен быть существенно ниже, чем в случае хромосорба W.

* Для получения целита-545 диатомитовую глину смешивают с небольшим количеством карбоната натрия и кальцинируют при 1000 °С. В результате образуется белое пористое вещество с удельной поверхностью порядка 1 м²/г. Целит-545 производится фирмой Johns-Manville Corp. (США).

В СССР широко применяют носители типа сферохром на основе извешенского огнеупорного диатомитового кирпича. Их производство включает образование водной суспензии, просушку ее при 450 °С, последующее прокаливание в течение 24—36 ч и рассев. Для производства сферохрома-1 в суспензию добавляют карбонат калия и натрия и прокаливают при 920—940 °С, сферохром-2 получают без добавки карбонатов, но прокаливают при 1050 °С. Аналогично получают носители из диатомитов других месторождений (динохром, порошок). Методики получения инертных носителей из отечественного сырья описаны в литературе [112—118].

При разделении полярных соединений, когда остаточная активность обычных носителей проявляется весьма значительно, различные авторы применяли в качестве носителей морской песок [119], хлорид натрия [120, 121], металлические спирали [122—123] и карборунд [124], которые можно использовать при высоких температурах. Анализ фторорганических соединений был осуществлен на колонке с силиконовым каучуком, смешанным с кизельгуром [125]. Кроме того, применяют тефлон [126] и стеклянные шарики [95]. Следует иметь в виду, что эффективность непористых носителей невелика, поэтому их целесообразно использовать лишь при очень малом количестве неподвижной жидкости, чтобы обеспечить небольшую толщину пленки. Это, в свою очередь, приводит к необходимости применения малых проб и высокочувствительных детекторов. Носитель из пористого тефлона в СССР выпускают под названием полихром, в США — под названием хромосорб Т.

Для предотвращения каталитических превращений терпенов, происходящих на обычных носителях, использовали колонки с измельченной неглазурованной облицовочной плиткой [110]. При этом максимальное количество неподвижной жидкости, удерживаемой носителем, составляет 18% (для стеклянных шариков — около 3%).

Перспективно использование в качестве твердых носителей крупнопористых стекол (оптимальный радиус пор составляет около 10^{-4} мм). Однородность пор и возможность регулировать их размеры позволяют повысить эффективность разделения по сравнению с разделением на обычных носителях на 20—25%. Натровоборосиликатное стекло ДВ-1, из которого готовят носитель, имеет следующий состав (в вес. %): окись кремния — 66; борный ангидрид — 26,7; окись натрия — 6,8; окись мышьяка — 0,5. Выпускаются [129] прессованные заготовки из этого стекла, обработанные при 650 °С в течение 24 ч и при 530 °С в течение 72 ч. Заготовки измельчают и отобранную фракцию обрабатывают при 50—55 °С 3 н. раствором соляной кислоты в течение 24 ч. Затем стекло промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион хлора, сушат и обрабатывают 0,5 н. раствором едкого натра при 15—16 °С в течение 12 ч. Частицы, полученные после промывки дистиллированной водой (до нейтральной реакции) и сушки при 120 °С, можно использовать в качестве твердого носителя [130]. Удельная поверхность такого носителя равна 10—14 м²/г, диаметр пор составляет 600—

900 Å. В США выпускают ассортимент стекол с различными размерами пор под названиями: вит-х, био-глас и др.

Модифицирование носителей. Носители, приготовленные на основе различных земель, не являются инертными и требуют дополнительного модифицирования с целью устранения вредного влияния активных центров. Существуют три основных пути уменьшения адсорбционной активности носителя:

- 1) промывка кислотой или щелочью;
- 2) обработка небольшим количеством полярной жидкости,
- 3) химическая дезактивация.

Промывку носителя разбавленным раствором кислоты (соляной или фосфорной) или щелочью проводят для удаления железа и алю-

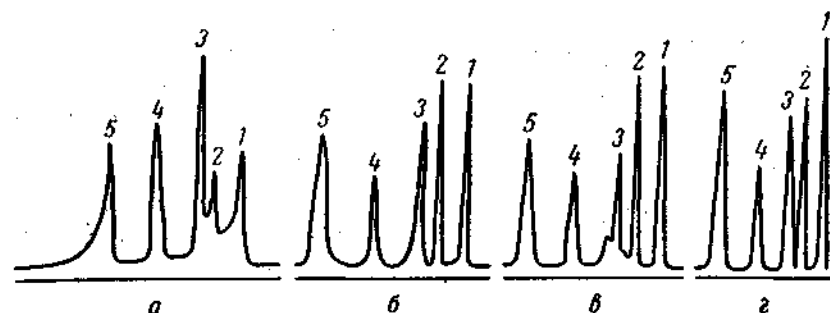


Рис. 11.33. Влияние добавки к сорбенту высокополярных веществ на симметрию пиков [131].

а — носитель без добавок; б — с добавкой 2% олеиновой кислоты; в — с добавкой 2% высокомолекулярного амина-220; г — с добавкой 2% карбовакса: 1 — этанол; 2 — метилэтилкетон; 3 — четыреххлористый углерод; 4 — н-октан; 5 — бутилацетат.

миния. Если сорбент используют для разделения соединений основного характера, то после обработки кислотой необходима дополнительная промывка 5%-ным раствором едкого натра в метаноле.

Особенно сильно адсорбционная активность носителя проявляется при разделении полярных соединений на колонке с неполярной фазой. В связи с этим в неподвижную жидкость целесообразно вводить небольшие добавки полярных веществ, содержащих в молекуле гидроксильную или аминную группу, которые взаимодействуют с активным центром носителя, дезактивируя его. На рис. 11,33 приведены хроматограммы [131], полученные при 130 °С на колонке длиной 1,8 м с силиконом DC 550, нанесенным на кирпич С-22 (расход гелия 77 мл/мин), и на такой же колонке с добавкой к силикону небольшого количества полярного вещества. Как видно из этих хроматограмм, введение добавки существенно улучшает симметрию пиков, а следовательно, и эффективность разделения.

Из рис. 11,28 следует, что добавление к хромосорбу небольшого количества полиэтиленгликоля существенно уменьшает зависимость

удельного удерживаемого объема от степени пропитки, и, как показали соответствующие исследования, вклад адсорбционных факторов в удерживание полярных сорбатов на колонке со скваленом становится, как правило, малым.

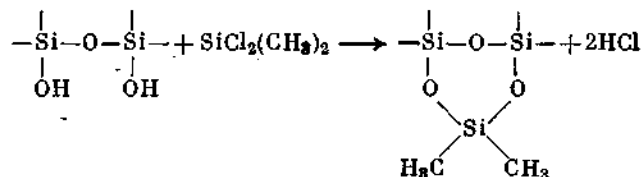
В качестве полярных присадок Аверилл [132] использовал ингибиторы коррозии (0,1—0,2 вес. %), Байер [133] при анализе аминокислот и высших спиртов добавлял к неподвижной фазе соли жирных кислот и щелочных металлов. Раунш [134], анализируя жирные кислоты на целите-545 с диоктилсебацнатом, добавлял к неподвижной жидкости 15% себацтиновой кислоты. Отметим, что взаимодействие носителя с полярным веществом в большинстве случаев обусловлено образованием водородной связи с поверхностными гидроксильными

группами носителя (и в меньшей мере с группами $\begin{array}{c} | \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- \\ | \end{array}$).

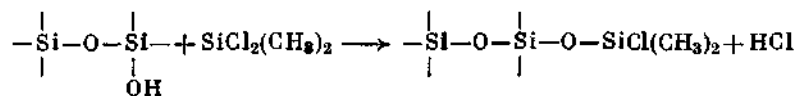
Введенная добавка, блокируя такой активный центр, препятствует взаимодействию его с компонентом разделяемой смеси.

Ормерод и Скотт [135] предложили наносить на кирпич слой благородного металла (серебра, золота или и того и другого), что устраняет влияние адсорбционных центров, однако нельзя быть уверенным в отсутствии у такого носителя каталитической активности [136]. Интересный метод дезактивации предложил Найт [137], который перед вводом в колонку непрерывно насыщал газ-носитель водяным паром. При температуре около 60 °C в колонке устанавливалось равновесие между фазами и часть воды оставалась на носителе, дезактивируя его. С той же целью газ-носитель насыщался аммиаком.

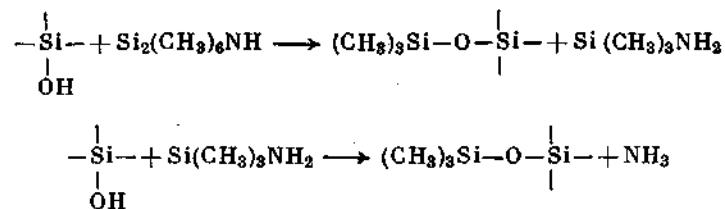
Метод химической дезактивации состоит в обработке твердого носителя веществом, химически взаимодействующим с активными центрами. Так, диметилдихлорсилан реагирует с гидроксильными группами, находящимися на поверхности носителя:



К недостаткам метода можно отнести то, что в реакцию одновременно должны вступать два соседних активных центра. Если же имеется одиночная гидроксильная группа, то к носителю присоединяется ион хлора, что обуславливает остаточную активность:



В связи с этим Богемен и др. [136] предложили использовать реакцию с гексаметилдисилазаном, проходящую в две стадии:



что обеспечивает дезактивацию даже одиночных центров. Обработку носителя проводят следующим образом. Измельченный и отсеянный кирпич высушивают в вакууме при 150 °C, затем 25 г горячего носителя помещают в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и имеющую боковой отвод, через который приливают 80 мл петролейного эфира и 15 мл гексаметилдисилазана, и нагревают 1 ч на паровой бане. На выходе из холодильника должна быть установлена осушительная трубка с сульфатом кальция. Затем добавляют 2 мл *n*-пропанола, улучшающего смачивание кирпича. Через 30 ч смесь снова нагревают в колбе с обратным холодильником в течение нескольких часов. После этого кирпич дважды промывают петролейным эфиром (по 50 мл), *n*-пропанолом (50 мл) и вновь петролейным эфиром (два раза по 50 мл). Наконец, носитель отфильтровывают и сушат на паровой бане в атмосфере азота в течение 2 ч. Для дополнительного снижения активности твердого носителя к обработанному гексаметилдисилазаном кирпичу целесообразно добавлять полярную жидкость. Богемен и др. добавляли, в частности, 0,1% полиэтиленгликоля с молекулярным весом 400.

Аналогично обрабатывают носители другими силанами, в частности триметилхлорсиланом.

В настоящее время различные фирмы выпускают модифицированные носители, обработанные кислотой или щелочью, диметилдихлорсиланом или гексаметилдисилазаном (например, типа хромсорб, газ-хром, анахром, фэйз-сеп, супелькопорт, хроматон и т. д.), а также полностью подготовленные сорбенты — модифицированные носители с нанесенной на них неподвижной жидкостью (в ряде случаев подвергнутые кондиционированию).

Работы по модифицированию твердых носителей в СССР проводятся школой проф. Киселева.

Интересный метод подготовки сорбента предложили Дьюар и Майер [139]. Для увеличения удельной поверхности стеклянных шариков на них наносили смесь жидкой фазы с тонкоизмельченным (частицы размером 0,25—5 мкм) стеклом или двуокисью титана (около 1—2% от массы носителя). Тем самым толщина жидкой пленки резко уменьшается. Для уменьшения адсорбционных эффектов в подготовленную колонку в потоке газа-носителя вводили при 120 °C несколько микролитров гексаметилдисилазана.

Бюринг [140] дезактивировал твердый носитель (стерхамол) добавкой 2 вес. % натриевой соли лауриновой кислоты. Для этого 400 мг соли растворяли в небольшом количестве воды и 50 мл горячего ацетона и наносили на 20 г носителя. Смесь выпаривали вначале на водяной бане при 70 °С, а затем в течение 14 ч в вакуумной сушилке при 95 °С.

Активность носителя можно также уменьшить, применяя определенный способ нанесения неподвижной фазы. Так, на поверхность измельченного кирпича можно провести отверждение полиэфирной смолы [37]. Техническую полиэфирную смолу ПН-1 (10 г), полученную из стирола (33%) и продуктов конденсации диэтиленгликоля с малеиновым и фталевым ангидридами (67%), растворяли в 40 мл дихлорэтана и смешивали с 300 г кирпича, 2 г гидроперекиси кумола и 2 г 10%-ного раствора нафтената кобальта в стироле. После кипячения смеси на водяной бане в течение 30 мин. дихлорэтан отгоняли, а высушенный продукт выдерживали 3 ч при 150 °С и 2 ч при 100 °С, непрерывно перемешивая*.

В капиллярной колонке носителем является внутренняя стенка и для модификации ее можно использовать некоторые приемы модификации зернистого носителя.

Размер зерен сорбента. На эффективность хроматографического разделения веществ существенно влияет размер частиц сорбента. Меллор [141] показал, что путем подбора соответствующего размера зерен сорбента эффективность разделения можно увеличить более чем в два раза.

Для сортировки носителя используют как метод, основанный на скорости седиментации частиц, так и просеивание через проволочные сита. В последнем случае характеристикой фракции служат размеры отверстий в ситах, между которыми она оказалась. Обычные сита имеют номера, соответствующие размеру отверстий. Таким образом, фракция носителя 0,25—0,5 мм проходит через сито с отверстиями 0,5 мм и задерживается ситом с отверстиями 0,25 мм (см. табл. 4 Приложения).

Из уравнения (I,53) следует, что с уменьшением размера зерен носителя возрастает эффективность колонки. Зависимость ВЭТТ от скорости газа-носителя и размера зерен сорбента [142] приведена на рис. II,34.

Жуховицкий и Туркельтаубом изучена зависимость ширины пика от размера зерен [60]. При определяющей роли продольной диффузии ширина пика не зависит от размера частиц, при определяющей роли внешней диффузии $\mu \sim d_p^{1,5}$ и, наконец, при определяющей роли внутренидиффузионной массопередачи $\mu \sim d_p$.

Увеличение эффективности при уменьшении размера зерен можно объяснить тем, что в случае грубого зернения увеличиваются размеры пустых полостей. Вследствие этого увеличивается неравномер-

ность потока газа-носителя по сечению и путь внешней диффузии. Однако сильное уменьшение размеров частиц приводит к существенному увеличению гидравлического сопротивления. Согласно Кейлемансу [9], коэффициент проницаемости $k_{пр}$ [см. уравнение (II,28)] пропорционален квадрату диаметра частиц.

Таким образом, необходимо выбрать оптимальный размер зерен носителя, причем существенную роль играет диаметр колонки. В частности, для колонок диаметром 4—8 мм оптимальными считают размер частиц в пределах 0,15—0,5 мм. В отдельных случаях для получения высокой эффективности разделения используют более мелкие частицы.

Следует иметь в виду, что фракция носителя должна быть возможно более узкой, так как от этого зависит равномерность потока газа-носителя. Если, например, к частицам размером 0,25—0,3 мм добавлять частицы размером 0,4—0,6 мм, то, как видно из рис. II,35 [142], эффективность колонки резко падает, а затем начинает возрастать, поскольку преобладающими становятся частицы размером 0,4—0,6 мм.

Плотность набивки. На четкость хроматографического разделения веществ влияет также плотность набивки, от которой зависит доля свободного объема колонки и ее гидравлическое сопротивление. Ввиду того, что твердые носители различных сортов существенно отличаются друг от друга, невозможно дать универсальные рекомендации по плотности набивки. Она должна быть такой, чтобы при оптимальной скорости потока газа-носителя давление на входе было не слишком велико.

Особое внимание необходимо уделять равномерности заполнения колонки сорбентом. Вообще же с увеличением плотности набивки возрастает отношение μ_1/μ и, следовательно, повышается эффективность колонки.

Рекомендуется заполнять сорбентом выпрямленную колонку, находящуюся в вертикальном положении, причем для уплотнения слоя можно пользоваться электрическим вибратором или просто постукивать по колонке. Сорбент подают в колонку из соединенной с ней стеклянной или металлической воронки. Снизу колонку закрывают медной сеткой. Заполнение ведут до тех пор, пока уровень сорбента не перестанет понижаться. После этого колонку, если это необходимо, сворачивают в спираль и устанавливают в приборе (второй конец колонки также закрывают медной сеткой). В некоторых

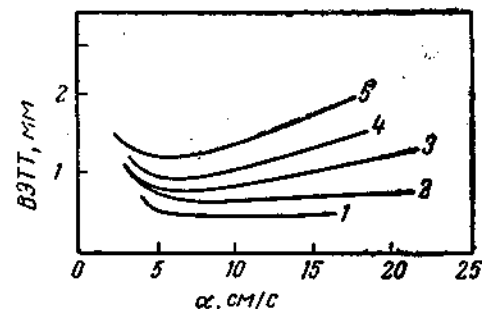


Рис. II,34. Зависимость ВЭТТ от линейной скорости газа-носителя при различном зернении сорбента (неподвижная фаза — полиэтиленигликоль, газ-носитель — азот, температура 47 °С [142]):

1 — 0,14—0,15 мм; 2 — 0,25—0,3 мм; 3 — 0,3—0,4 мм; 4 — 0,4—0,6 мм; 5 — 0,6—0,85 мм.

* Полученный таким образом сорбент обладает рядом интересных свойств, о чем будет сказано в соответствующем разделе.

случаях допускается заполнение сорбентом спиральных трубок. Для этого используют стеклянный баллончик, в который засыпают сорбент; баллончик присоединяют к колонке и линии сжатого воздуха. Давление воздуха выбирают в зависимости от необходимой плотности набивки; обычно оно составляет 1,5–2 кгс/см². Колонку считают заполненной после того, как сорбент перестанет в нее поступать.

В заключение этого раздела отметим, что, во-первых, при одинаковой степени пропитки носителя толщина пленки d_n может быть различной для различных носителей и, во-вторых, плотность набивки колонки носителем одного и того же сорта очень слабо меняется с изменением степени дисперсности, так как насыпная плотность

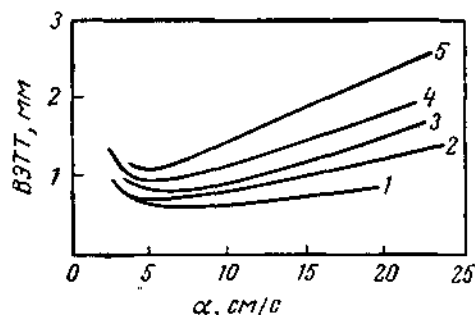


Рис. II,35. Зависимость ВЭТТ от скорости газа-носителя при использовании твердого носителя различной степени неоднородности [142]:

1 — фракция сорбента 0,25–0,3 мм; 2 — 25% фракции 0,4–0,6 мм и 75% фракции 0,25–0,3 мм; 3 — 50% фракции 0,4–0,6 мм и 50% фракции 0,25–0,3 мм; 4 — фракция 0,4–0,6 мм; 5 — 75% фракции 0,4–0,6 мм и 25% фракции 0,25–0,3 мм.

при этом изменяется незначительно. Однако, как показал Дести [143], после нанесения жидкости, в зависимости от степени пропитки, размер зерен носителя начинает влиять на плотность набивки (рис. II,36).

Адсорбент

Если в газо-жидкостной хроматографии адсорбционная способность твердой фазы является, как правило, вредным фактором, то в газо-адсорбционной хроматографии она представляет собой основное свойство сорбента, обеспечивающее разделение компонентов анализируемой смеси. Выше уже рассматривались преимущества и недостатки газо-адсорбционной хроматографии. Использование твердого адсорбента, обладающего обычно большей, чем неподвижная жидкость, сорбционной емкостью, позволяет разделять низкокипящие вещества при комнатной и даже повышенной температуре. Кроме того, используя вытеснительный метод анализа, можно до-

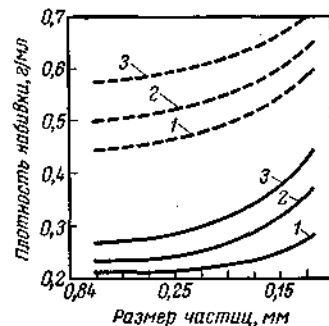


Рис. II,36. Зависимость плотности набивки (целита — сплошные линии, огнеупорного кирпича — пунктирные линии) от размера частиц при различной степени пропитки; неподвижная фаза — парафин с молекулярным весом около 750 [143]:

1 — 10%; 2 — 20%; 3 — 30%.

биться сужения полос микропримесей сильно сорбирующихся веществ и тем самым повысить чувствительность метода. Наконец, устойчивость адсорбента при высокой температуре позволяет, во-первых, анализировать высококипящие соединения и, во-вторых, работать с высокочувствительными детекторами, не опасаясь понижения их чувствительности вследствие летучести неподвижной жидкости.

Адсорбент должен обладать следующими основными свойствами:

- 1) необходимой селективностью;
- 2) отсутствием каталитической активности и химической инертностью к компонентам разделяемой смеси;
- 3) достаточной механической прочностью;
- 4) линейностью изотермы адсорбции;
- 5) доступностью.

Следует иметь в виду, что некоторые адсорбенты способны необратимо сорбировать непредельные соединения, например окись алюминия может поглощать изобутилен *. Кроме того, некоторые олефины (пропилен и бутилены) могут полимеризоваться на силикагеле. Указанные явления вызывают необходимость в соответствующем модифицировании адсорбентов, что позволяет иногда также «выпрямить» изотерму сорбции.

В соответствии с классификацией Киселева [144] адсорбенты делят на три типа, к первому из которых принадлежат неспецифические, на поверхности которых нет каких-либо функциональных групп или ионов (угли, неполярные пористые полимеры), ко второму — адсорбенты, имеющие на поверхности положительные заряды (гидроксилы силикагеля, катионы молекулярных сит), к третьему — адсорбенты, имеющие на поверхности связи или группы атомов с сосредоточенной электронной плотностью. Адсорбентами последнего типа являются некоторые полярные пористые полимеры, например содержащие нитрильные группы, привитые сорбенты и т. д. Основными факторами, определяющими взаимодействие между разделяемым веществом и адсорбентом, являются дисперсионные силы (проявляющиеся при разделении, например, на колонке с углем), водородная связь (возникающая при разделении на силикагеле или окиси алюминия), а также другие типы полярных взаимодействий. Поэтому те зависимости сорбционных характеристик, которые были детально рассмотрены в разделе, посвященном неподвижным жидкостям, в большинстве случаев справедливы и для разделения на колонке с адсорбентами. Правда, следует иметь в виду, что если изотерма адсорбции существенно нелинейна, то удерживаемый объем зависит от концентрации компонента.

Основной причиной размытия полос хорошо адсорбирующихся веществ является внешняя диффузия (лишь при адсорбции на

* Иногда очень сильная адсорбция некоторых компонентов используется для их идентификации. Это относится, в частности, к поглощению молекулярными ситами нормальных углеводов.

цеолитах-молекулярных ситах внутренидиффузионная массопередача является более медленной стадией), так как поры адсорбента достаточно узки. Таким образом, расширение пор (и достижение их однородности) — эффективный способ увеличения четкости и сокращения продолжительности разделения. Из уравнений (I,53) и (II,24) следует, что в тех случаях, когда член с C_2 достаточно велик, степень разделения на колонке заданной длины зависит лишь от коэффициента селективности колонки и не изменяется при переходе от одного члена гомологического ряда к другому (при этом предполагается, что $\Gamma' \gg 1$). При заданной продолжительности разделения

$$\frac{K^2}{t} \sim \frac{K_0^2 (\Gamma' + 1)}{\Gamma_0 (\Gamma')^2} \quad (\text{II,92})$$

и критерий K уменьшается с увеличением сорбируемости при постоянном коэффициенте селективности колонки. Таким образом,

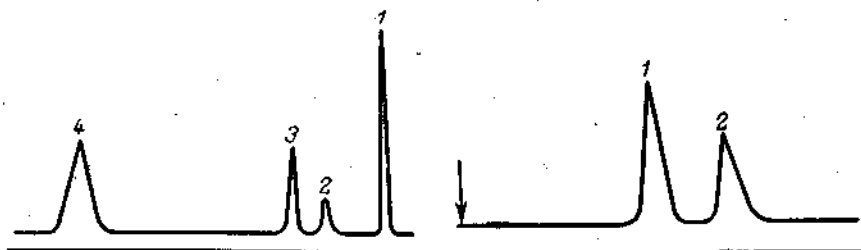


Рис. II,37. Хроматограмма смеси легких газов, полученная на колонке с активированным углем АГ-3:
1 — водород; 2 — воздух; 3 — окись углерода; 4 — метан.

Рис. II,38. Хроматограмма *цис*- (1) и *транс*-изомеров (2) 1,4-метилциклогексанола при 170 °С на колонке с графитированной сажой [144].

в газо-адсорбционной проявительной хроматографии целесообразно использовать очень сильные сорбенты [60].

Ширина полосы при разделении на адсорбенте лишь незначительно зависит от скорости газа-носителя [60] и пропорциональна $\alpha^{1/4}$.

Природа адсорбента. Основными адсорбентами, применяемыми в газовой хроматографии, являются активированные угли, силикагели, окись алюминия, синтетические цеолиты (молекулярные сита), пористые стекла, различные соли, а также пористые полимеры.

Активированные угли — это неполярные адсорбенты. Из большого числа выпускаемых в СССР сортов активированных углей в газовой хроматографии используют БАУ, СКТ, АР-3, АГ-2, АГ-3, КАД. В настоящее время выпускается набор активированных углей для хроматографии. Удельная поверхность активированных углей составляет 1000—1700 м²/г, поэтому силы взаимодействия их с молекулами разделяемых веществ очень велики, что ограничивает область применения этих адсорбентов (в немодифицированном виде) анализом легких газов. Активированные угли неполярны, поэтому для окиси углерода удерживаемый объем меньше, чем для метана, а для

этилена меньше, чем для этана. В качестве примера, иллюстрирующего селективность активированных углей, на рис. II,37 приведена хроматограмма смеси легких газов.

Во влажной среде уголь может быстро дезактивироваться. Поэтому при использовании активированных углей следует соблюдать некоторые меры предосторожности. Для подготовки, например, угля КАД его высушивают при 180 °С в течение 14—15 ч до постоянной массы, затем прокалывают в муфельной печи при 300 °С в течение 3—4 ч. После охлаждения в эксикаторе уголь быстро засыпают в колонку. Регенерацию проводят аналогичным образом.

Сажу, графитированную при 300 °С, имеет удельную поверхность 6—30 м²/г. Будучи неполярным адсорбентом, сажа нечувствительна к полярности сорбата, однако способна по-разному адсорбировать

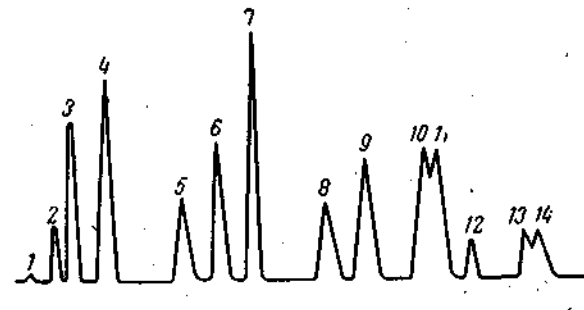


Рис. II,39. Хроматограмма, полученная на колонке с силикагелем при программировании температуры от 5 до 150 °С [148]:

1 — водород; 2 — воздух; 3 — окись углерода; 4 — метан; 5 — этан; 6 — диокись углерода; 7 — этилен; 8 — пропан; 9 — ацетилен; 10 — пропилен; 11 — изобутан; 12 — *n*-бутан; 13 — изобутен + *цис*-бутен-2; 14 — дивинил.

пространственные изомеры (рис. II,38). В СССР такая сажа, соответствующим образом модифицированная, выпускается под названием «карбохром».

Особенно четко свойства угольных адсорбентов проявляются так называемыми угольными молекулярными ситами [145—147], на колонке с которыми вода элюируется раньше метана.

Силикагель представляет собой гель кремневой кислоты, адсорбционная активность которого в основном обусловлена находящимися на поверхности гидроксильными группами. Силикагели получают обычно, действуя на жидкое стекло соляной или серной кислотой. Силикагели, производимые в СССР, различают по размерам пор и частиц: КСМ — крупный силикагель мелкопористый, АСМ — активированный силикагель мелкопористый; существуют также силикагели марок КСК, ПСК, МСК, АСК и др.

В газовой хроматографии силикагели используют в основном для разделения смесей легких углеводородов, в частности этана и этилена [148] (рис. II,39). Полярный силикагель сильнее взаимодействует с ненасыщенными соединениями, поэтому этилен элюируется

после этана. Влияние структуры силикагелей на четкость разделения легких углеводородов было детально изучено Вяхириным и др. [149]. Показано, в частности, что с увеличением удельной поверхности и уменьшением диаметра пор разделение улучшается, однако для устранения полимеризации непредельных соединений необходимо обрабатывать силикагель МСМ соляной кислотой и едким кали, хотя при этом несколько снижается его адсорбционная способность. Обработку концентрированной соляной кислотой проводили на кипящей водяной бане в течение 2 ч, затем силикагель промывали дистиллированной водой до удаления ионов SO_4^{2-} и Cl^- . После этого адсорбент обрабатывали 0,1 н. раствором КОН в течение 18 ч и снова промывали водой. Последним этапом является высушивание при 240 °С до постоянной массы.

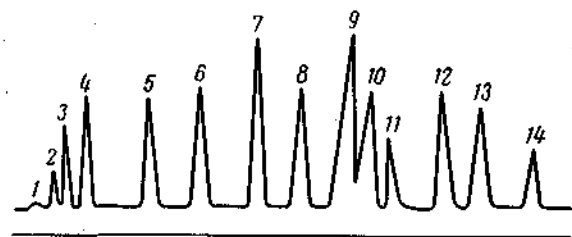


Рис. II,40. Хроматограмма, полученная на колонке с окисью алюминия при программировании температуры от 5 до 150 °С [148]:

1 — водород; 2 — воздух; 3 — окись углерода; 4 — метан; 5 — этан; 6 — этилен; 7 — пропан; 8 — пропилен; 9 — ацетилен; 10 — изобутан; 11 — n-бутан; 12 — изобутен; 13 — дивинил; 14 — дивинил.

Макропористые силикагели можно получить обработкой силикагеля водяным паром при 700—800 °С [144]. При этом удельная поверхность уменьшается до 25—50 м²/г и получаются широкие поры порядка тысяч ангстрем. Затем для устранения мелких пор проводят прокаливание до 900—1000 °С, и поскольку при этом поверхность сильно дегидратируется, следующим этапом является кипячение в воде для восстановления гидроксильных групп на поверхности. Макропористые силикагели выпускают в различных странах под названиями: силохром (СССР), порасил (США), сферосил (Франция), меркогель (ФРГ) и др.

Активированную окись алюминия получают из технической гидроокиси алюминия обработкой ее едким натром и осаждением азотной кислотой [150]. Выпускаемая в настоящее время окись алюминия представляет собой γ -модификацию, которая при нагревании до 1000 °С переходит в неактивную форму. Как и силикагели, окись алюминия является полярным сорбентом и проявляет склонность к образованию водородных связей (вследствие наличия поверхностных гидроксильных групп) и взаимодействию с ненасыщенными соединениями. Пример разделения углеводородов на колонке с окисью алюминия [148] приведен на рис. II,40.

Синтетические цеолиты — молекулярные сита представляют собой кристаллы, состоящие из атомов кремния, алюминия, кислорода и одно- или двухвалентного металла, причем природа последнего определяет радиус пор и, следовательно, сорбционные свойства цеолита. Диаметр пор используемых в газовой хроматографии молекулярных сит КА (3А), NaA (4А), СаА (5А), СаХ (10Х) и NaХ (13Х) составляет соответственно 3, 4, 5, 10 и 13 Å. (Эффективный диаметр пор цеолитов СаХ и NaХ несколько меньше — соответственно 8 и 9—10 Å.) Путем ионного обмена можно получить молекулярные сита с самыми различными размерами пор. Наиболее широко в газовой хроматографии применяют сита 5А; с их помощью можно полностью разделить смесь кислорода, азота и других газов. Хроматограмма, полученная на колонке длиной 5 м с молекулярным ситом 5А, приведена на рис. II,41 [151].

Интересно, что при 40 °С изобутан элюируется из колонки с молекулярным ситом 5А после метана, при 56 °С — между азотом и метаном, при 79 °С — между кислородом и азотом, а при 100 °С — одновременно с кислородом [152].

При повышенной температуре на этом адсорбенте можно разделить и углеводороды до пропана включительно [153].

К недостаткам цеолитов как адсорбентов для газовой хроматографии относятся их высокая влагоемкость (поэтому молекулярные сита являются очень хорошими осушителями) и способность взаимодействовать с кислотами и алюминием, в связи с чем нельзя применять для изготовления колонок алюминиевые трубки.

При температуре выше 650 °С изменяется структура и резко ухудшаются адсорбционные свойства цеолитов. Поэтому перед использованием рекомендуется прокалывать цеолит 5А при 150—350 °С в вакууме в течение 2 ч или продувать водородом при 60 °С в течение трех суток. Согласно другим данным, цеолит 5А целесообразно активировать в течение 2 ч при 400 °С с последующим охлаждением в эксикаторе или токе сухого водорода и выдерживать при 400—650 °С. Сорбционные свойства цеолитов регенерируют аналогичным образом.

Одна из особенностей цеолитов состоит в том, что вещества, размеры молекул которых близки к размерам пор, могут адсорбироваться практически необратимо. Так, широко используется способность молекулярного сита 5А поглощать углеводороды нормального строения. Соответствующие методы в газовой хроматографии получили название «методик удаления».

В качестве молекулярных сит можно использовать также соответствующим образом обработанные пористые стекла. Например,



Рис. II,41. Хроматограмма, полученная на колонке с молекулярным ситом 5А [151]:

1 — водород; 2 — кислород; 3 — азот; 4 — метан; 5 — окись углерода.

адсорбент с размером пор от 10 до 33 Å получают [154] выщелачиванием в 3 н. растворе соляной кислоты при 50 °С порошка стекла Na7/23 (7 мол. % Na₂O, 23 B₂O₃ и 70 — SiO₂). Более крупнопористые стекла используют в качестве адсорбентов для разделения газообразных и жидких углеводородов. Было показано, что в зависимости от режима выщелачивания могут быть получены адсорбенты, обеспечивающие различную эффективность [155]. Наилучшим оказалось

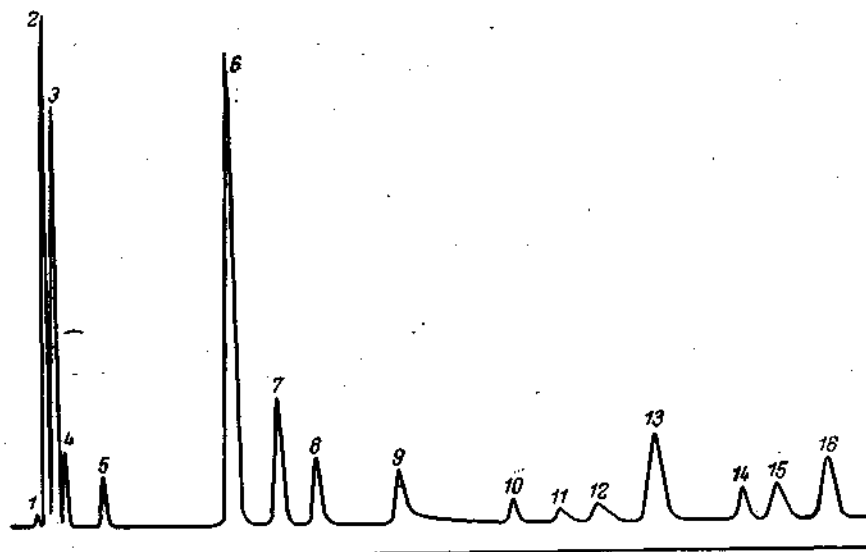


Рис. II.42. Хроматограмма предполагаемых компонентов атмосферы Марса, полученная на колонке с порapakом Q при программировании температуры от 25 до 150 °С [159]:

1 — водород; 2 — азот; 3 — кислород + аргон + окись углерода; 4 — окись азота; 5 — метан; 6 — диокись углерода; 7 — закись азота; 8 — фтористый метил; 9 — аммиак; 10 — сероводород; 11 — формальдегид; 12 — диокись азота; 13 — вода + муравьиная кислота; 14 — хлористый метил; 15 — диокись серы; 16 — метанол.

стекло, обладающее не объемной, а поверхностной пористостью. Скорость разделения на таком стекле чрезвычайно велика.

Неорганические соли обычно наносят в водном растворе на инертный носитель аналогично тому, как это делают с неподвижными жидкостями. В литературе имеются данные [156] об использовании хлоридов лития, кальция и других солей для анализа высококипящих веществ при повышенных температурах.

Развитие газо-адсорбционной хроматографии в последние годы связано с использованием в качестве адсорбентов пористых полимеров, которые впервые были введены в хроматографическую практику Холлсом [157]. Эти адсорбенты, получаемые путем полимеризации мономеров с различными функциональными группами, обладают однородной пористостью, регулируемые сорбционными характеристиками и термической стабильностью до 200—300 °С. Наиболее

распространенными полимерными адсорбентами являются порapakи Q, P, R, S, T, N, хромосорбы 101—108 и отечественный полисорб. Порapak Q, хромосорб 101 и полисорб-1 являются неполярными адсорбентами (полученными на основе дивинилбензола и стирола). Другие пористые полимеры содержат различные функциональные группы и обеспечивают полярные взаимодействия с сорбатами [158—159]. Неполярные пористые полимеры очень эффективны для анализа полярных газов. На рис. II.42 приведена хроматограмма смеси возможных компонентов атмосферы Марса, включающей окислы азота, сероводород, воду и другие вещества.

Модифицирование адсорбентов. Обычные адсорбенты обладают рядом недостатков, к числу которых относятся нелинейность изотерм и каталитическая активность. Поэтому широко используют модифицированные адсорбенты, для получения которых применяют один из следующих способов:

- 1) обработку растворами кислот, щелочей и неорганических солей;
- 2) связывание гидроксильных групп хлорсиланами или другими веществами;
- 3) дезактивацию водой;
- 4) нанесение нелетучих органических жидкостей;
- 5) нанесение пыли адсорбента на инертный носитель.

Целесообразность обработки адсорбентов кислотами и щелочами уже показана выше. Отметим лишь, что обработанная щелочью окись алюминия обладает весьма удовлетворительными свойствами.

Скотт показал, что дезактивацией окиси алюминия можно получить адсорбент, пригодный для разделения смеси углеводородов до C₅₀ включительно [160, 161]. Окись алюминия прокалывают 70 ч при 750 °С, чтобы уменьшить поверхность, а затем наносят на нее едкий натр (40% от массы носителя). Хроматограмма парафинового воска, полученная на колонке длиной 1,2 м с таким адсорбентом, приведена на рис. II.43.

Примером уменьшения адсорбционной активности является следующий метод модифицирования силикагеля [62]. Фракцию силикагеля ШСК 0,25—0,5 мм обрабатывают 24 ч водяным паром при 850 °С, затем соляной кислотой для удаления примесей и промывают водой. Высушенный при 200 °С адсорбент выдерживают в запаянной ампуле

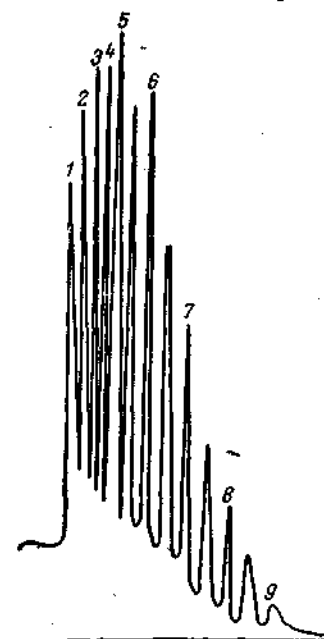


Рис. II.43. Хроматограмма парафинового воска, полученная на колонке длиной 1,2 м с дезактивированной окисью алюминия при программировании температуры от 320 до 390 °С [160]:

1 — C₁; 2 — C₂; 3 — C₃; 4 — C₄; 5 — C₅; 6 — C₆; 7 — C₇; 8 — C₈; 9 — C₉.

с диметилдихлорсианом сначала 20 ч при 20 °С, а затем 3 ч при 100 °С. Обработанный таким образом силикагель промывают эфиром и сушат. Вследствие замещения гидроксильных групп адсорбент становится неполярным и позволяет получать практически симметричные пики. В результате такой обработки удельная поверхность силикагелей уменьшается с 290 до 33 м²/г.

Метод дезактивации водой позволяет уменьшить сорбционную емкость, однако симметричными при этом становятся только пики

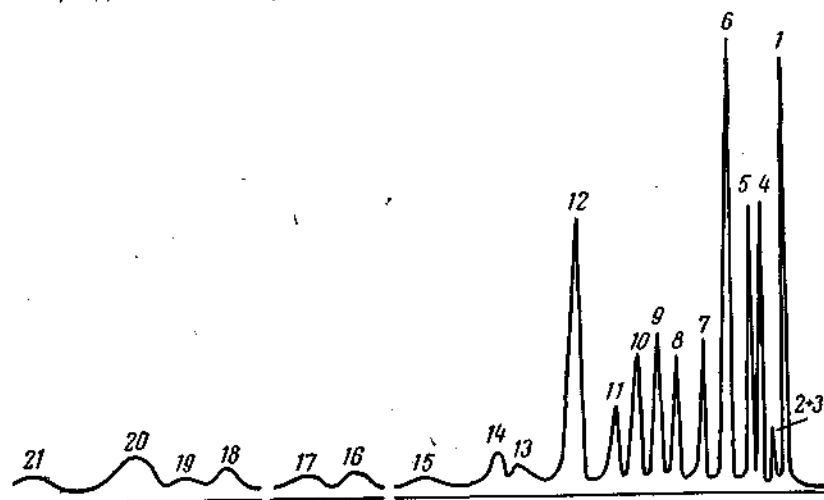


Рис. II,44. Хроматограмма, полученная на колонке с модифицированным трепелом Зикеевского карьера [167]:

1 — метан; 2 — этан; 3 — этилен; 4 — пропан; 5 — пропилен; 6 — изобутан; 7 — н-бутан; 8 — бутен-1; 9 — изобутен; 10 — транс-бутен-2; 11 — цис-бутен-2; 12 — изопентан; 13 — 3-метилбутен-1; 14 — н-пентан; 15 — пентен-1; 16 — транс-пентен-2 + 2-метилбутен-1; 17 — цис-пентен-2; 18 — 2-метилбутен-2; 19 — 2-метилпентан + 2,2-диметилбутан; 20 — 3-метилпентан; 21 — н-гексан.

легких углеводородов. При нанесении на адсорбент нелетучей органической жидкости, с одной стороны, происходит дезактивация некоторых адсорбционных центров, а с другой — сама жидкость служит растворителем для разделяемых веществ. Модифицирование угольной пыли (пеллетекс) 1,5% сквалана [163] существенно уменьшает размытие тыла пиков; сорбент этот был использован многими исследователями [164, 165] для разделения смесей жидких углеводородов.

Для модификации окиси алюминия используют также обработку различными жидкостями. Так, для быстрого разделения легких углеводородов при комнатной температуре фракцию окиси алюминия 0,25—0,5 мм прокачивали 2 ч при 300 °С и после охлаждения в эксикаторе обрабатывали раствором β,β'-дициандиэтилсульфида (0,7—1,0%) в смеси спирта с эфиром. Растворитель удаляли путем нагревания на водяной бане [166].

Колонки некоторых отечественных хроматографов заполнены модифицированным трепелом Зикеевского карьера. Для приготовления сорбента трепел замешивали с дистиллированной водой до получения тестообразной массы, высушивали при 100 °С и прокачивали 3—4 ч при 650—700 °С. Полученную массу дробили, отсеивали фракцию с размером частиц 0,25—0,5 мм и промывали дистиллированной водой для удаления ионов SO_4^{2-} . К промытому сорбенту добавляли концентрированный водный раствор Na_2CO_3 (сода 1,5—2% от массы сорбента). Затем сорбент сушили сначала при 100—120 °С и непрерывным перемешиванием, а затем 3—4 ч при 300 °С. Сухой сорбент обрабатывали трехкратным (по массе) количеством петролейного эфира, содержащего вазелиновое масло (5—6% от массы трепела), после чего эфир испаряли. Колонку заполняли полученным сорбентом и продували при 100 °С сухим азотом в течение 4—5 ч (расход азота 2—3 л/ч). Регенерацию осуществляли также продувкой азотом [167]. На полученном адсорбенте можно, в частности, разделять изобутен и бутен-1 (рис. II,44).

Естественно, что при увеличении количества неподвижной жидкости все большее число активных центров адсорбента перестает соприкасаться с газовой фазой и, таким образом, не участвует в сорбционном процессе. Для анализа углеводородов C_1 — C_4 Мак-Кенна и Айджмен [168] использовали колонку длиной около 9 м с окисью алюминия, модифицированной 20,3% пропиленкарбоната. При этом активность адсорбента частично сохранялась. Если же нанести на окись алюминия 40% триэтиленгликоля или крезидового эфира полиэтиленгликоля [169], то окись алюминия практически теряет свои адсорбционные свойства и является лишь твердым носителем.

В литературе имеются сообщения о модификации адсорбентов путем их диспергирования и нанесения на инертный носитель чрезвычайно тонким слоем. Так, Бомбаух [170] предложил наносить на твердый носитель мелкодисперсные молекулярные сита. Соответствующая хроматограмма легких газов приведена на рис. II,45. Адсорбенты, полученные таким способом, называют поверхностно-пористыми [144, 171].

Для разделения изомерных ароматических углеводородов с успехом применяют бентон-34 — продукт взаимодействия природного бентонита с амином [172]. Бентон диспергируют в бензоле и наносят на цеолит или хромосорб. Наиболее целесообразно использовать смешанную фазу, для чего бентон предварительно смешивают с силиконом [172] или фталатом [174]. Хроматограмма, полученная при разделении смеси ароматических изомеров на соответствующей колонке, приведена на рис. II,46 [93]. Практически идентичными свойствами обладает отечественный бентон-245. Обзор работ по использованию бентонов в газовой хроматографии дан в литературе [174]. Естественно, что бентоны относятся к промежуточному типу сорбентов, так как взаимодействие с сорбатами обусловлено как адсорбционными центрами, так и органическими радикалами, например, в случае бентона-34 — диметилдиоктадециламмонием.

Известны сорбенты, полученные путем химического взаимодействия адсорбентов, например силикагелей, с различными органическими соединениями, в частности полиэтиленгликолями, хлоруглеводородами и т. д. Такие сорбенты, известные под названием привитых (полученных путем прививки функциональных групп и углеводородных радикалов) [175—177], обладают существенными достоинствами по сравнению с обычными сорбентами для газо-жидкостной хроматографии, в частности потому, что химическая связь между носителем и органическим радикалом обеспечивает возможность работы при более высоких температурах, чем в случае простого

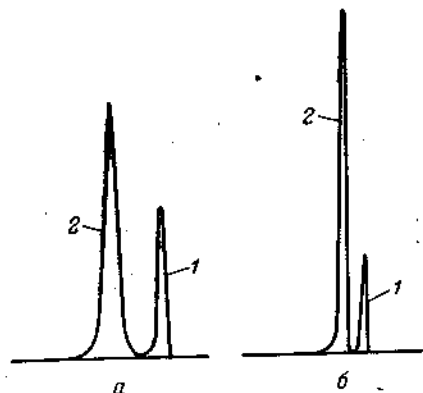


Рис. 11.45. Разделение кислорода (1) и азота (2) [170]:
а — колонка с молекулярным ситом; б — колонка с пылью молекулярного сита, нанесенной на хромосорб.

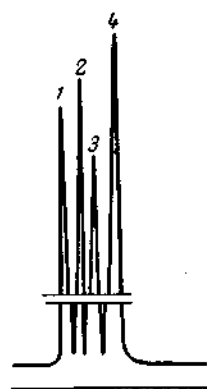


Рис. 11.46. Хроматограмма, полученная на колонке с 15% смеси бентона-34 и диэтилфталата (60 : 40), нанесенной на хромосорб W (продолжительность анализа 10 мин):
1 — этилбензол; 2 — п-ксилол; 3 — м-ксилол; 4 — о-ксилол.

нанесения жидкости на поверхность носителя. Кроме того, вследствие благоприятных условий массообмена обеспечивается повышенная эффективность. Привитые сорбенты выпускают под фирменным названием дурапак [138] и используют как для газовой, так и для жидкостной хроматографии. К сорбентам промежуточного типа следует отнести также адсорбенты, на которые нанесены монослой сильно полярных жидкостей: гликолей, аминов и т. д. [178].

Возможен также газо-адсорбционный вариант капиллярной хроматографии. При этом модифицируют внутреннюю стенку или наносят на нее мелкодисперсный адсорбент.

Материал, размеры и форма колонки

Четкость хроматографического разделения смесей можно существенно улучшить путем правильного выбора материала, размеров и формы колонки. В то же время недостаточное внимание к этим

вопросам нередко приводит к резкому снижению эффективности разделения, даже если остальные условия анализа оптимальные.

Материал колонки. Материал, из которого изготовлена насадочная колонка, не должен быть каталитически активным по отношению к сорбенту и компонентам разделяемой смеси. Необходимо также, чтобы сечение колонки не изменялось при нагревании до рабочей температуры и чтобы колонке можно было придавать нужную форму. Обычно колонки изготовляют из стекла, нержавеющей стали, меди, алюминия и полимеров.

Металлические колонки легко термостатировать. Особенно быстро тепловое равновесие устанавливается в колонках из меди и алюминия. Однако перед заполнением металлические колонки следует тщательно очищать от грязи и окислов (промывка соляной кислотой, органическими растворителями, а также механическая очистка), а затем высушивать. Медные колонки непригодны при разделении ацетиленсодержащих смесей, а алюминиевые — если адсорбентом служат молекулярные сита.

При разделении агрессивных веществ приходится применять пластмассовые колонки.

Стекло вполне пригодно для изготовления прямых или U-образных колонок. Однако для изготовления спиральных колонок оно не всегда годится, так как при сворачивании заполненной сорбентом трубки стекло может разрушиться.

К материалу капиллярных колонок предъявляются следующие требования [179]:

- 1) отсутствие адсорбционной активности по отношению к неподвижной жидкости и компонентам разделяемой смеси (в газо-жидкостной хроматографии), а также отсутствие каталитической активности;
- 2) смачиваемость внутренней стенки неподвижной жидкостью;
- 3) устойчивость при рабочей температуре;
- 4) возможность изготовлять из данного материала капилляры с практически постоянным сечением;
- 5) отсутствие трещин и зон окислов.

В литературе описаны капиллярные колонки из нержавеющей стали, стекла*, меди, алюминия, золота и пластических масс. Каждое из указанных материалов имеет свои особенности [7]. Так, преимуществами стекла являются его гибкость при повышенной температуре, возможность изготовления из него колонок большой длины, хорошая смачиваемость; к недостаткам относится хрупкость при нормальной температуре и сложность присоединения стеклянных колонок к деталям, изготовленным из других материалов.

Наилучшим материалом для капиллярных колонок, очевидно, следует считать нержавеющую сталь, поскольку она удовлетворяет всем приведенным выше требованиям. Однако из нее невозможно

* Устройство для получения капилляров из стеклянных трубок предложено Дести и др. [180].

изготовить капилляры непосредственно в лаборатории, и, кроме того, это довольно дорогой материал.

Медь очень удобна тем, что капилляры из нее можно получить протягиванием трубки через систему последовательно уменьшающихся калиброванных отверстий. Однако медь плохо смачивается полярными жидкостями, поэтому при использовании в качестве неподвижной фазы таких веществ, как β, β' -дициандиэтиловый эфир, на стенках медного капилляра образуются капли жидкости, что, естественно, отрицательно сказывается на качестве разделения.

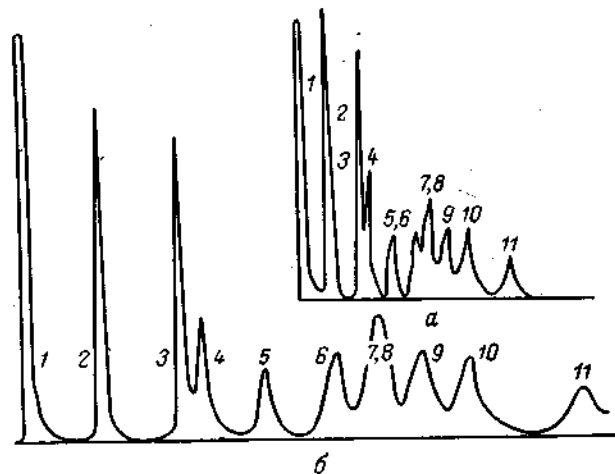


Рис. II,47. Зависимость эффективности разделения от длины колонки (неподвижная жидкость — силиконовое масло, температура 89 °С, расход газа-носителя 48,7 мл/мин [181]):

а — колонка длиной 9 м; б — колонка длиной 18 м; 1 — бензол; 2 — нафталин; 3 — 2-метилнафталин; 4 — 1-метилнафталин; 5 — тетрагидроаценафтен; 6 — 2,7-диметилнафталин; 7 — 1,6-диметилнафталин; 8 — 1,7-диметилнафталин; 9 — 2,3-диметилнафталин; 10 — 1,2-диметилнафталин; 11 — аценафтен.

Медь обладает некоторой каталитической активностью, особенно при повышенных температурах. Так, спирты при 180 °С могут разлагаться на медной стенке. Кроме того, она подвержена коррозии, поэтому медные капилляры целесообразно использовать лишь при разделении углеводородов.

К преимуществам алюминия относятся возможность использования его при повышенных температурах и хорошая смачиваемость. На внутренней стенке капилляра образуется тонкий слой достаточно стабильного окисла.

Из полимерных материалов для изготовления капиллярных колонок применяют нейлон, капрон и тефлон. Работать с такими колонками, естественно, очень удобно, хотя и у них есть недостатки. Так, нейлон и капрон при повышенных температурах проницаемы для водяных паров. Кроме того, эти материалы катализируют омыление эфиров и другие химические реакции. Максимальная рабочая

температура для колонок из нейлона (капрона) колеблется в пределах 80—120 °С. Тефлон можно нагревать и до более высоких температур, но при этом изменяется форма колонки. К недостаткам тефлона относится также плохая смачиваемость его многими неподвижными жидкостями.

Размеры колонки. Из приведенных выше соотношений следует, что эффективный удерживаемый объем пропорционален длине сорбционного слоя. Аналогичная зависимость справедлива и для исправленного удерживаемого объема, если пренебречь мертвыми объемами дозатора, детектора и коммуникаций. Кроме того, при малых градиентах давления удерживаемый объем компонента пропорционален длине колонки, а ширина пика — квадратному корню из ее длины. Отсюда следует, что $K^2 \sim L$. Примером зависимости четкости разделения от длины сорбционного слоя могут служить хроматограммы, приведенные на рис. II,47 [181]. Однако длина сорбционного слоя ограничивается гидравлическим сопротивлением, для преодоления которого требуются источники, обеспечивающие соответствующее давление газа-носителя.

Оптимальная длина колонки при заданной продолжительности разделения должна соответствовать $\alpha_{\text{опт}}$. Дальнейшее повышение скорости нерационально, так как необходимое при этом удлинение колонки не приводит к улучшению разделения по сравнению с режимом разделения при $\alpha_{\text{опт}}$.

Нетрудно показать, что для получения значения K , равного единице, длина слоя должна быть равна:

$$L = \frac{22,2H}{K^2} \quad (II,93)$$

Обычно длина насадочных колонок колеблется от 1 до 20 м, что соответствует эффективности колонки порядка 500—20 000 теоретических тарелок. Длина капиллярных колонок, гидравлическое сопротивление которых значительно ниже, чем сопротивление насадочных колонок, составляет обычно 30—50 м и может достигать до километра при эффективности до миллиона теоретических тарелок.

Диаметр насадочных колонок обычно равен 3—8 мм, но в препаративной хроматографии используют колонки большого диаметра. Одним из определяющих факторов при выборе диаметра колонки является количество разделяемой смеси, зависящее, в свою очередь, от характеристик детектора. Для того чтобы начальная длина колонки, занятая пробой, всегда была одинакова (что при прочих равных условиях в определенных пределах обеспечивает одинаковую четкость разделения), объем пробы должен быть пропорционален площади сечения, т. е. квадрату диаметра колонки. Из уравнения (I,53) следует, что влияние стеночного эффекта, ухудшающего эффективность разделения, резко ослабевает с уменьшением диаметра колонки. Диаметр капиллярных колонок обычно равен 0,2—

1 мм, дальнейшее уменьшение его связано со значительными техническими трудностями (хотя Дести [182] работал с колонками диаметром 34 мкм).

Для измерения внутреннего диаметра капилляра можно использовать микроскоп. Кроме того, диаметр можно вычислить на основании результатов хроматографирования метана, если он практически не сорбируется в колонке, по формуле [7]:

$$d = 1,129 \sqrt{\frac{V_0}{L}} \quad (11,94)$$

Повышение четкости хроматографического разделения веществ [183, 184] достигнуто путем усовершенствования колонок малого диаметра. Были предложены следующие методы:

1) создание адсорбционного слоя на внутренней стенке капиллярной колонки путем воздействия на нее коррозионно-активными веществами (причем на полученную развитую поверхность возможно нанесение слоя жидкости [185—188]);

2) создание адсорбционного слоя нанесением на стенку мелкодисперсного адсорбента [189, 190];

3) создание адсорбционного слоя нанесением на стенку адсорбента в виде золя [191];

4) создание сорбционного слоя нанесением на стенку мелкодисперсного носителя, пропитанного неподвижной жидкостью [192];

5) заполнение стеклянной колонки адсорбентом с последующим вытягиванием, ведущим к уменьшению диаметра и вдавливанию частиц адсорбента в стенку колонки [193];

6) обработка внутренней стенки стеклянной капиллярной колонки триметилхлорсиланом [194];

7) заполнение трубки диаметром 1 мм (и менее) инертным носителем с последующей обработкой его и внутренней стенки колонки раствором неподвижной жидкости путем непосредственного пропуска раствора фазы через колонку [195, 196];

8) заполнение трубки малого диаметра инертным носителем, предварительно пропитанным неподвижной жидкостью [197—199];

9) заполнение трубки малого диаметра нитями, пропитанными неподвижной жидкостью [60].

Использование этих методов модификации позволяет увеличить сорбционную поверхность и уменьшить долю объема колонки, занятой газовой фазой (пункты 2—5, 7, 8), а следовательно, улучшить и селективность колонки без снижения ее эффективности. Это дает возможность в ряде случаев проводить разделение на коротких колонках. Максимальная эффективность, достигнутая на модифицированных колонках малого диаметра, соответствует $H = 0,2$.

Жданов и Киселев с сотр. [185] изготовили капилляр с внутренним диаметром 0,5 мм из натрбворосиликатного стекла и после нагревания обработали внутреннюю стенку 0,1 н. раствором соляной кислоты при 25 °С в течение 5 мин. Затем капилляр промыли дистиллированной водой и высушили. На этой колонке проводили хромато-

графическое разделение газообразных углеводородов, поскольку образовавшийся на внутренней стенке пористый слой (толщиной порядка 0,1 мм) обладал достаточной адсорбционной способностью. Аналогичным образом Лейпниц и Монке [187] получили на стенке стеклянного капилляра тонкий (около 5 мкм) слой силикагеля путем обработки капилляра водным раствором аммиака и нанесли на полученный слой полярную жидкость. При этом эффективность колонки повышалась по сравнению с эффективностью обычной капиллярной колонки в 5—10 раз.

Халаш [190] для получения неполярного сорбента для газодисперсионной хроматографии наносил на стенку капилляра диспергированную в летучей жидкости угольную пыль. Таким же образом он получил колонки для газо-жидкостной хроматографии, заменив адсорбент мелкодисперсным носителем, пропитанным неподвижной жидкостью [192]. При этом четкость разделения увеличивалась вследствие увеличения коэффициента селективности, однако при изготовлении подобных колонок возникают технические трудности.

Существенными достоинствами обладают насадочные колонки малого диаметра, подготовку которых проводят, как указано в пунктах 5, 7 и 8*. На колонке, полученной Халашем [193] путем заполнения стеклянной трубки (внутренний диаметр 2,2 мм) окисью алюминия (слой толщиной 0,1—0,15 мм) с последующим вытягиванием трубки в капилляр внутренним диаметром 0,3 мм, удалось осуществить четкое разделение легких углеводородов за очень короткое время (20 с) при длине слоя 2 м (рис. II, 48).

Если при подготовке описанной выше колонки технические трудности еще достаточно велики, то при использовании насадочных колонок малого диаметра, для которых сорбент приготовлен обычным способом, весьма высокой четкости разделения удается достичь уже путем осуществления простых операций. Было показано, что селективность насадочных колонок значительно выше, чем капиллярных, поэтому при достижении одинаковой эффективности разделения требуется насадочная колонка гораздо меньшей длины, чем капиллярная.

Насадочные газо-жидкостные колонки малого диаметра имеют следующие достоинства:

* Колонки, подготовленные согласно п. 7, являются промежуточными между насадочными и капиллярными, поскольку носителем в них служат и зерна, и внутренняя стенка.

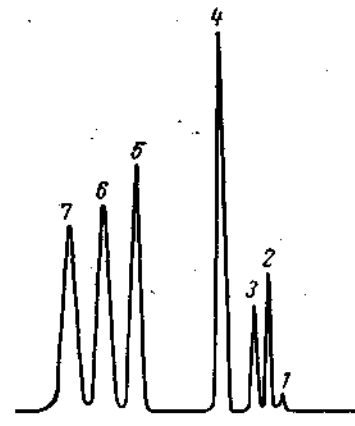


Рис. II, 48. Хроматограмма, полученная на адсорбционной колонке малого диаметра [193]: 1 — метан; 2 — этан; 3 — этилен; 4 — пропан; 5 — пропилен; 6 — изобутан; 7 — n-бутан.

- 1) исключение влияния стеночного эффекта на размытие полосы вследствие малого внутреннего диаметра колонки;
- 2) возможность дополнительного повышения эффективности разделения вследствие уменьшения частиц сорбента;
- 3) возможность повышения селективности колонки вследствие уплотнения набивки (увеличение отношения κ_1/κ без увеличения толщины пленки);

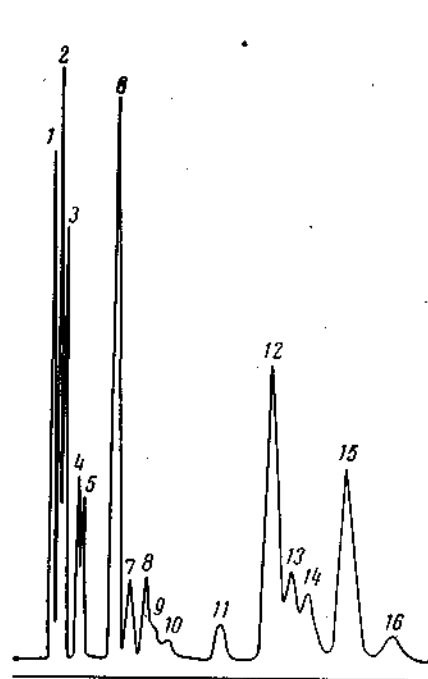


Рис. II,49. Хроматограмма смеси углеводородов C_1-C_6 , полученная на колонке внутренним диаметром 0,9 мм; масса сорбента (20% *n*-гептадекана на целите-545) 0,390 г, давление на входе 2 кгс/см²: 1 — метан; 2 — этилен; 3 — этан; 4 — пропилен; 5 — пропан; 6 — изобутан; 7 — изобутен + бутен-1; 8 — *n*-бутан; 9 — транс-бутен-2; 10 — цис-бутен-2; 11 — 3-метилбутен-1; 12 — изопентан; 13 — пентен-1; 14 — 2-метилбутен-1; 15 — *n*-пентан; 16 — 2-метилбутен-2.

4) возможность понижения температуры, что приводит к еще большему повышению селективности;

5) малая тепловая инерционность, так как доля металла в общей массе колонки довольно велика, это должно способствовать применению насадочных колонок малого диаметра в приборах с программированием температуры;

6) возможность существенно уменьшить размеры термостата вследствие малого размера колонки.

Результаты исследований показали, что при разделении газообразных и жидких углеводородов, а также их производных может быть достигнуто значение ВЭТТ порядка 0,22—0,3 мм, причем воспроизводимость колонок как по плотности набивки, так и по эффективности оказалась вполне удовлетворительной. Это позволяет использовать для быстрого разделения различных смесей колонки внутренним диаметром 0,5—1 мм и длиной 0,14—1,25 м при диаметре частиц сорбента 0,10—0,14 и 0,14—0,20 мм*.

В качестве примеров разделения на насадочных колонках малого диаметра на рис. II,49 приведена хроматограмма смеси углеводородов C_1-C_6 (продолжительность разделения 2 мин), а на рис. II,50 хроматограмма [197] смеси гексана, бензола и толуола. Разделение последней смеси оказалось возможным на колонке длиной 38 см, работающей при комнатной температуре. Продолжительность разделения составила 25 с. Однако при переходе к более тяжелым сорбатам, когда вследствие увеличения коэффициента Γ количество неподвижной жидкости начинает оказывать все меньшее влияние на коэффициент селективности колонки (см. стр. 99), возможности насадочных и капиллярных колонок одинаковой длины становятся практически одинаковыми, откуда следует целесообразность использования длинных капилляров, обеспечивающих высокую эффективность.

Форма колонки. Обычно используют прямые, U-образные, W-образные или спиральные колонки. Длинным колонкам удобно придавать форму спирали, однако перед заполнением их следует выпрямлять. Кроме того, при движении по спиральной трубке газ вблизи внутренней и внешней частей витка проходит различный путь, что приводит к дополнительному размытию полос. Как показал Гиддингс [200], дополнительный член в уравнении ВЭТТ [уравнение (I,53)], характеризующий диффузию вследствие спиральной траектории движения газа, пропорционален $\alpha r^4/r_1^2 D$ (где α — скорость в центре трубки радиусом r ; r_1 — радиус кривизны спирали). Обычно спиральные колонки имеют диаметры витков 15—25 см. При этом влияние спиральной формы незначительно (его вклад составляет не более 10% от общего значения ВЭТТ). Однако в препаративных колонках поворот газового потока даже на 90° резко ухудшает эффективность разделения.

Объем разделяемой смеси (размер пробы) и условия ввода ее в колонку

Обычно объем смеси, разделяемой методом газовой хроматографии, составляет 0,5 мкл — 0,1 мл для жидкости и 0,5—20 мл для газа. Увеличение объема приводит к возрастанию не только высоты, но и ширины пиков, что вызывает их взаимное перекрытие.

* При использовании насадочных колонок малого диаметра можно применять как ионизационные детекторы, так и малоинерционные катарометры.

На четкость разделения могут влиять следующие факторы:
 1) объем смеси, вводимой в поток газа-носителя перед колонкой;
 2) размытие полосы в дозаторе, обусловленное временем и способом введения пробы и емкостью дозатора;
 3) температура дозатора, определяющая полноту испарения жидких смесей.

Количество определяемой смеси. Из уравнения (1,67) следует, что длина участка колонки, занятого разделяемой смесью в начальный момент, существенно влияет на размытие полосы. Естественно, если пренебречь размытием в дозаторе и другими искажающими

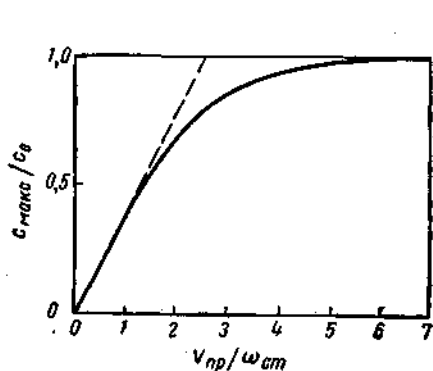


Рис. II,51. Зависимость $c_{\max}$ от $V_{\text{пр}}/\omega_{\text{ст}}$ (c_0 — начальная концентрация компонента в колонке) [201].

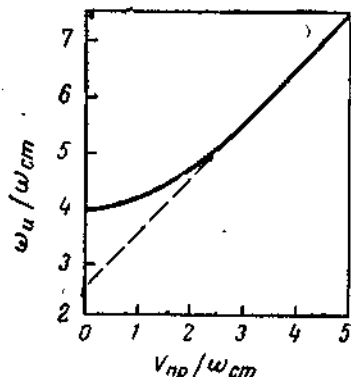


Рис. II,52. Зависимость $\omega_u/\omega_{\text{ст}}$ от $V_{\text{пр}}/\omega_{\text{ст}}$ [201].

факторами, то можно считать, что величина $\sigma_{\text{пр}}$ связана с объемом вводимой смеси $V_{\text{пр}}$ соотношением:

$$\sigma_{\text{пр}} = \frac{V_{\text{пр}}}{S\Gamma_0} \quad (\text{II,95})$$

Поэтому объем смеси должен быть ограничен так, чтобы четкость разделения оставалась удовлетворительной. В то же время количество вводимого вещества должно быть достаточным для получения необходимого сигнала детектора.

Как следует из уравнения (1,64), концентрация компонента, соответствующая максимуму зоны перед десорбцией, составляет:

$$c_{\max} = \frac{c_0 \sigma_{\text{пр}}}{\sqrt{2\pi LH}} \quad (\text{II,96})$$

После десорбции

$$c_{\max} = \frac{c_0 \sigma_{\text{пр}}}{\Gamma_0 \sqrt{2\pi LH}} \quad (\text{II,97})$$

или

$$c_{\max} = \frac{c_0 V_{\text{пр}}}{S\Gamma_0 \sqrt{2\pi LH}} = \frac{c_0 V_{\text{пр}}}{\sqrt{2\pi} \omega_{\text{ст}}} \quad (\text{II,98})$$

Однако указанное соотношение справедливо лишь при малых значениях $V_{\text{пр}}$. Из данных, полученных Ван-Димтером и др. [201] (рис. II,51), следует, что величина $c_{\max}/c_0$ асимптотически приближается к единице при увеличении отношения $V_{\text{пр}}/\omega_{\text{ст}}$. Из данных, приведенных на рис. II,52, следует, что при введении в колонку такого количества вещества, которое практически не влияет на ширину пика;

$$\frac{V_{\text{пр}}}{\omega_{\text{ст}}} \leq 0,5 \quad (\text{II,99})$$

и

$$V_{\text{пр}} \leq \frac{\omega_{0,5}}{4,7} \quad (\text{II,100})$$

Нижне будет показано, что площадь пика

$$Q = 1,065 h \mu_{0,5} \quad (\text{II,101})$$

Тогда, поскольку

$$c_{\text{пр}} V_{\text{пр}} = 1,065 c_{\max} \omega_{0,5} \quad (\text{II,102})$$

$$c_{\max} \leq \frac{c_{\text{пр}}}{5} \quad (\text{II,103})$$

где $c_{\text{пр}}$, $V_{\text{пр}}$ — количество анализируемого вещества, которое вводится в колонку; $1,065 c_{\max} \omega_{0,5}$ — количество вещества, выходящего из колонки.

Таким образом, ширина пика остается практически постоянной лишь в том случае, если концентрация компонента, соответствующая максимуму пика, уменьшается в пять и более раз по сравнению с начальной. Иначе колонка считается перегруженной.

Нижне приведены значения максимально допустимой загрузки колонки вводимой пробой (в процентах от длины колонки), полученные на основании выражений (II,99) и (II,100) [202].

Число теоретических тарелок в колонке	4	100	400	10000
Допустимая часть длины колонки, занимаемая пробой в начальный момент, %	25	5	2,5	0,5

Следует иметь в виду, что значение $V_{\text{пр}}$ соответствует общему объему пробы, поступающей в колонку, включая газ-носитель. Если же учитывать лишь объем неразбавленной паровоздушной смеси [203], то коэффициент 0,5 в неравенстве (II,99) следует заменить величиной 0,02. Из уравнения Клапейрона следует, что

$$p^0 = c_0 RT \quad (\text{II,104})$$

где p^0 — давление насыщенного пара чистого компонента при рабочей температуре дозатора.

Отсюда

$$c_{\max} \leq \frac{p^0}{125 RT} \quad (\text{II,105})$$

Согласно неравенству (II,99), при разделении тяжелых компонентов допустимо введение больших количеств смеси, чем при

разделении легких. Очевидно также, что допустимый объем пробы пропорционален квадрату диаметра колонки.

Условия отсутствия перегрузки следует строго выполнять, если $K \leq 1$. Если же $K > 1$, то некоторая перегрузка вполне допустима, так как при этом критерий уменьшится лишь до $K \approx 1$. Такой прием часто необходим при работе с детекторами сравнительно низкой чувствительности. Поэтому весьма интересно выяснить, в какой мере перегрузка колонки позволяет повысить чувствительность метода без ухудшения качества разделения. Пусть на колонке

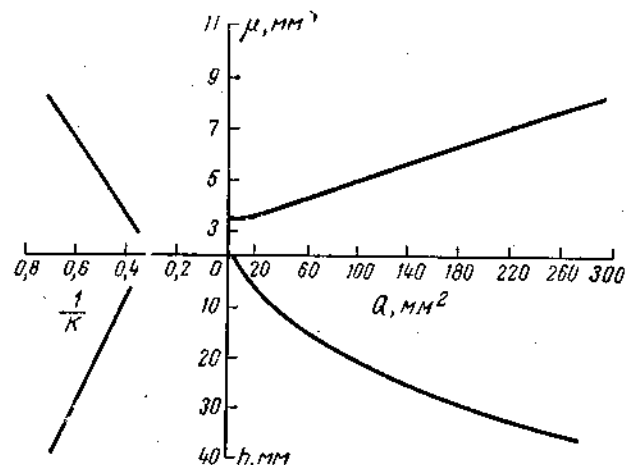


Рис. II,53. Зависимость между шириной, высотой и площадью пика этилбензола и степенью разделения пиков этилбензола и изопропилбензола. Колонка длиной 0,88 м, внутренним диаметром 6,35 мм с 20% дибутилфталата на кирпиче, температура 110 °С.

с длиной сорбционного слоя $L = 1$ происходит практически полное разделение двух веществ ($K = 1$), причем размер пробы — предельно допустимый. При четырехкратном удлинении колонки допустимая величина пробы удваивается; удваиваются также ширины пиков и степень их разделения. При этом концентрации компонентов в максимумах остаются неизменными. Поэтому вполне можно допустить перегрузку колонки, приводящую к снижению критерия разделения до 1 с повышением концентрации компонента, соответствующей максимуму пика [204].

Естественно, что увеличение $c_{\text{макс}}$ не может быть беспредельным поскольку оно ограничено концентрацией компонента в пробе (если разделение проводят без обогащения) и возрастающей продолжительностью разделения.

Из уравнения (I,67) следует, что общая ширина пика может быть приближенно оценена как

$$\mu = \mu_k + \mu_{\text{пр}} \quad (\text{II},106)$$

В этом выражении $\mu_{\text{пр}}$ соответствует величине $(\sigma_{\text{пр}} - H)$, μ_k — размытию, обусловленному колонкой. Отсюда критерий разделения

$$K = \frac{\Delta l}{\mu_{k1} + \mu_{k2} + 2\mu_{\text{пр}}} \quad (\text{II},107)$$

Индексы 1 и 2 относятся к первому и второму компонентам соответственно.

Очевидно

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_0} + 2 \frac{\mu_{\text{пр}}}{\Delta l} \quad (\text{II},108)$$

где K_0 — степень разделения при отсутствии перегрузки (максимальное при данных условиях разделение).

На рис. II,53 показана взаимосвязь между площадью Q , шириной μ и высотой h пика этилбензола и степенью разделения K смеси этилбензола и изопропилбензола. Используя подобные зависимости, можно определить максимальное при данных условиях количество разделяемой смеси, при котором разделение пиков остается удовлетворительным.

Для иллюстрации возможности повышения чувствительности в условиях перегрузки колонки исследовано разделение этилбензола и изопропилбензола на двух колонках длиной 0,88 и 1,76 м с 20% дибутилфталата на инзенском кирпиче (температура 110 °С, расход газа-носителя на входе в колонку 3,9 л/ч, разделение в вакууме). Оказалось, равные степени разделения на этих колонках соответствуют отношению высот пиков одного компонента 1 : 1,5. Таким образом, удлиняя колонку в два раза с соответствующим увеличением размера вводимой смеси, можно повысить чувствительность метода в полтора раза без ухудшения четкости разделения.

При заданной продолжительности разделения увеличивать размер пробы нецелесообразно. Можно показать, что если лимитирующим фактором является внутренняя диффузия [см. уравнение (I,53)], то $\omega \sim \alpha$. Если пробу увеличивать также пропорционально скорости, то концентрация, соответствующая максимуму пика, будет оставаться постоянной и ширина τ , регистрируемая на хроматограмме, не изменится. Так как $\Delta l \sim L \sim \alpha$, то критерий K и вид хроматограммы остаются неизменными.

Выше не учитывалось размытие в дозаторе и детекторе, подчиняющееся экспоненциальному закону. Строго говоря, квадрат величины μ должен складываться из квадратов составляющих, обусловленных размытием в дозаторе, колонке и детекторе. Интересно отметить, что формально сильное размытие в дозаторе и детекторе устраняет перегрузку, поскольку ширина пика перестает зависеть от размера пробы в более широком интервале значений, хотя, конечно, разделение от этого лишь ухудшается.

Отметим еще, что при различных способах ввода пробы числовой коэффициент в неравенстве (II,99) может изменяться. Поэтому рекомендуется экспериментально устанавливать максимально

допустимую пробу (и соответствующую ей площадь пика) путем построения кривых в координатах $\mu - Q$.

В литературе [205, 206] отмечалось, что кривая в координатах ВЭТТ — $V_{пр}$ имеет минимум. Таким образом, в каждом случае существует оптимальный размер пробы, обеспечивающий наиболее эффективное разделение. При увеличении расхода газа-носителя эта величина возрастает. Минимум имеет также кривая, построенная в координатах ВЭТТ — $t_{уд}$, причем с увеличением молекулярного веса этот минимум сдвигается в сторону меньших значений $V_{пр}$.

Способ и условия ввода пробы. Известны два основных способа ввода пробы в хроматографическую колонку [9]:

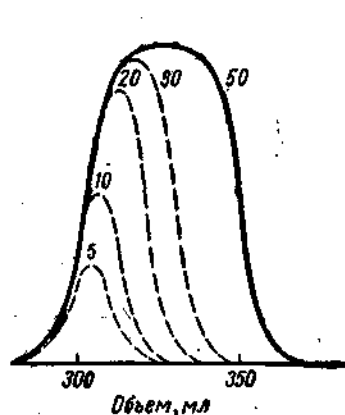


Рис. II,54. Хроматограммы, полученные при вводе пробы методом поршня. Цифры на кривых соответствуют объему пробы (в мл) при одинаковой концентрации сорбата (по Портеру и др.) [9].

- 1) метод поршня — смесь подается в колонку без предварительного перемешивания с газом-носителем в дозаторе (рис. II,54);
- 2) экспоненциальный метод — смесь полностью перемешивается с газом-носителем, концентрация компонента экспоненциально падает от начального значения $c_{пр}$ (в начальный момент) до нуля (рис. II,55).

Разумеется, метод поршня является более эффективным, хотя практически его не всегда просто осуществить (наибольшее приближение к идеальным условиям метода поршня дает вырыскивание пробы непосредственно на насадку колонки).

Большую роль при анализе жидкостей играет испарение в момент ввода в колонку. Так, Поллард и Харди [207] при анализе смеси спиртов (во всех опытах вводили 1 мкл) на колонке длиной 80 см и внутренним диаметром 4 мм с динилфталатом, работающей при 40 °С, показали, что эффективность колонки изменялась в зависи-

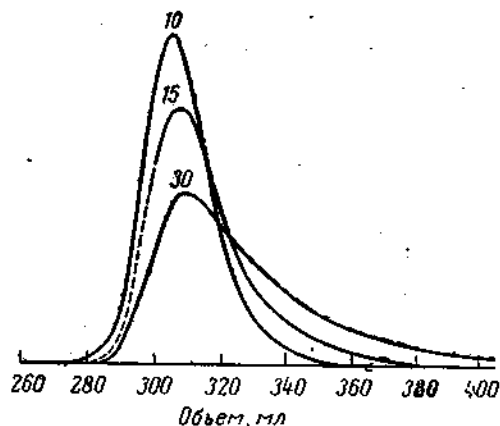


Рис. II,55. Хроматограммы, полученные при вводе пробы экспоненциальным методом при различной продолжительности ввода пробы. Цифры на кривых соответствуют объему пробы (в мл) при одинаковой концентрации сорбата (по Портеру и др.) [9].

мости от нагрева смеси в дозаторе перед вводом в колонку: ввод смеси при 21 °С соответствовал 100 теоретическим тарелкам, при 48 °С — 300, а при 105 °С — 390 теоретическим тарелкам. Таким образом, в данном случае повышение температуры дозатора дает гораздо лучшие результаты, чем увеличение длины колонки или изменение ее рабочих параметров.

Естественно, размытие пика в дозаторе зависит от продолжительности ввода пробы. Гишсон [208] показал, что общая величина ВЭТТ составляет:

$$H = H_k + \frac{\tau_{ст}^2 \Gamma_0 \alpha^2}{L} \quad (II,109)$$

где H_k — ВЭТТ, обусловленная свойствами колонки; $\tau_{ст}$ — среднее стандартное отклонение, вызванное продолжительностью ввода пробы $t_{ввода}$ (в среднем $t_{ввода} \approx 6\tau_{ст}$).



Рис. II,56. Ступенчатая хроматограмма, полученная на колонке длиной 3 м с 30% н-гексадекана на кирпиче (объем пробы 290 мл) [209]:

1 — н-бутан; 2 — изопентан; 3 — н-пентан.

Выше было показано, что при увеличении пробы может быть повышена чувствительность метода. Представляет интерес увеличение $V_{пр}$ до такого объема, при котором центральная часть зоны компонента не размывается и концентрация остается равной c_0 . При этом на хроматограмме вместо пиков будут регистрироваться ступени, высоты которых соответствуют значениям концентраций компонентов в смеси. Этот метод, очень удобный для количественной интерпретации, предложен Жуховицким и Туркельтаубом [209] и назван ими ступенчатой хроматографией (рис. II,56). Объем пробы при ступенчатой хроматографии должен удовлетворять условию:

$$V_{пр} > 3,2\omega_{св}$$

Длина колонки, необходимая для получения двух разделенных ступенек, равна:

$$L_{мин} = \frac{4H}{K_s^2} \quad (II,110)$$

Жуховицкий и Туркельтауб [210] предложили также метод, названный вакантохроматографией, который является частным случаем дифференциальной хроматографии (см. также [211]). Метод дифференциальной хроматографии заключается в следующем. В колонку периодически вводят порцию смеси, состоящей из тех же компонентов, что и исследуемая смесь, непрерывно протекающая через слой сорбента, но в других процентных соотношениях. На хроматограмме регистрируются пики, соответствующие разности концентрации компонентов в обеих смесях. Например, для осуществления

заводского контроля анализируемый продукт пропускают через колонку непрерывно, а стандартную смесь, удовлетворяющую техническим условиям, — периодически. В этом случае регистрируются отклонения от состава стандартной смеси, причем данные являются средними за время, прошедшее с момента ввода пробы стандартной смеси до момента регистрации.

Суть вакантохроматографии состоит в том, что вместо газаносителя через колонку непрерывно пропускают исследуемую смесь в газообразном состоянии, а небольшие порции газаносителя вводят лишь периодически. В результате получают вакантохроматограмму, которая практически не отличается от обычной хроматограммы. Было показано, что законы движения вакансии компонента смеси по колонке идентичны законам перемещения полосы компонента при обычной хроматографии, причем число образующихся вакансий равно числу компонентов (пик вакансии, регистрируемый на хроматограмме, содержит все компоненты смеси, кроме одного). Интересно, что вследствие эффекта вытеснения пики на вакантохроматограмме более симметричны, чем пики на обычных хроматограммах.

Температура

Выше было показано, что коэффициенты распределения и коэффициенты диффузии в значительной степени зависят от рабочей температуры. Поэтому температура является одним из основных факторов, определяющих селективность сорбента и колонки в целом, продолжительность разделения, а также размытие хроматографических зон.

Изотермическая хроматография. Рассмотрим прежде всего зависимость удерживания сорбатов от температуры. Из уравнений (I,15), (I,86)—(I,97) следует линейная связь между логарифмом характеристик удерживания и обратной абсолютной температурой, например:

$$\lg V_{\text{отн}} = A_T + \frac{B_T}{T} \quad (\text{II,111})$$

где A_T и B_T — константы, определяемые соответственно энтропией и энтальпией сорбции.

Для веществ, принадлежащих к одному гомологическому ряду, как видно из рис. II,57а [212], селективность уменьшается с повышением температуры, и можно считать, что при некотором гипотетическом значении T прямые пересекутся в одной точке [разумеется, это справедливо лишь в определенном приближении, поскольку зависимость (II,111) строго выполняется только в сравнительно узких температурных интервалах]. Если сорбаты имеют различное строение, то наклон прямых, характеризующих температурную зависимость удерживания, различен (см. рис. II,57 б), что должно учитываться при подборе условий анализа [213].

Из соотношений (I,98) и (II,111) следует, что температурная зависимость индекса удерживания может быть приведена к виду, аналогичному уравнению Антуана [214].

$$I = A'_T + \frac{B'_T}{C_T + T} \quad (\text{II,112})$$

где константы A'_T , B'_T и C_T связаны с константами уравнения (II,111) для сорбата и стандартных n -парафинов.

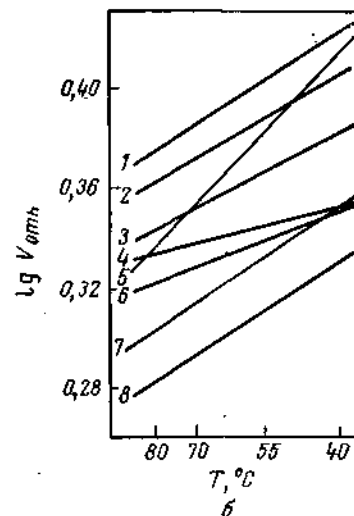
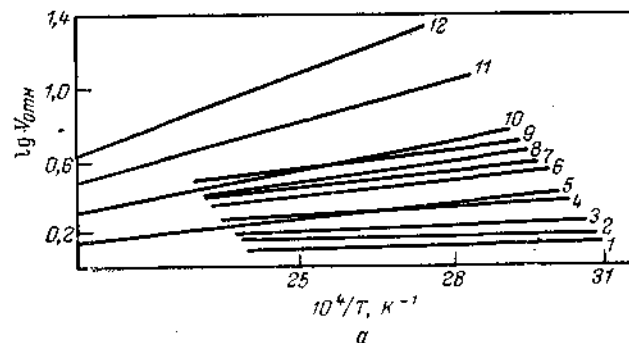


Рис. II,57. Зависимость относительного удерживаемого объема от температуры.

а — колонка со скваланом [212]: 1 — n -октан; 2 — изонанан; 3 — n - и m -исклолы; 4 — o -ксилон; 5 — n -нонан; 6 — n -пропилбензол; 7 — n - и m -этилтолуолы; 8 — o -этилтолуол; 9 — циклопарафин; 10 — n -декан; 11 — n -ундекан; 12 — n -додекан.
б — колонка с трикрезилфосфатом [213]: 1 — транс-1,2-диметилциклопентан; 2 — транс-1,3-диметилциклопентан; 3 — цис-1,3-диметилциклопентан; 4 — циклогексан; 5 — n -гептан; 6 — 1,1-диметилциклопентан; 7 — 3-этилпентан; 8 — 2,2,4-триметилпентан.

Более подробно уравнение (II,112) будет рассмотрено в гл. X. Опыты показали [215], что для углеводородов зависимость индекса удерживания от температуры с достаточной точностью может быть аппроксимирована прямой:

$$I = A''_T + B''_T T \quad (\text{II,113})$$

Аналогичная зависимость оказалась справедливой и для линейного индекса удерживания [216].

Связь между индексом удерживания и коэффициентом селективности Байера может быть установлена на основании уравнений (I,97) и (I,98):

$$I = 100 \frac{\lg p_z^0 \gamma_z - \lg p_x^0 \gamma_x}{\lg \sigma_r} + 100z = \frac{\lg p_z^0 \gamma_z - \lg p_x^0 \gamma_n + \lg (\gamma_n / \gamma_x)}{\lg \sigma_r} + 100z$$

где коэффициент σ_r относится к гомологическому ряду n -парафинов; γ_n — коэффициент активности гипотетического n -парафина, элюируемого одновременно с сорбатом x ; $\gamma_n / \gamma_x = \sigma_n$ — коэффициент Байера, характеризующий селективность неподвижной фазы при отделении гомологического ряда, к которому принадлежит вещество x , от n -парафинов.

Поскольку вещества z , $z+1$ и n принадлежат к одному гомологическому ряду, из уравнения (II,61) вытекает, что

$$\frac{\lg p_z^0 \gamma_z - \lg p_x^0 \gamma_n}{\lg \sigma_r} = \frac{\lg p_z^0 - \lg p_x^0}{\lg p_z^0 - \lg p_{(z+1)}^0} = \frac{I_n - z}{100}$$

где I_n — так называемый индекс давления пара [218].

Отсюда

$$I = I_n + 100 \frac{\lg \sigma_n}{\lg \sigma_r} \quad (\text{II,114})$$

Таким образом, если при изменении условий хроматографического процесса, например при повышении температуры колонки, величина σ_r уменьшается сильнее, чем σ_n , то, несмотря на уменьшение последней, возможности группового анализа расширяются. Это является подтверждением высказанного на стр. 84 положения о том, что коэффициент σ_n не может служить исчерпывающей характеристикой селективности при разделении двух гомологических рядов.

При использовании сорбентов, изменяющих свое фазовое состояние в исследуемом температурном интервале, наблюдается anomальная температурная зависимость характеристик удерживания сорбатов. Так, на сорбенте, который получают отверждением полиэфирной смолы непосредственно на поверхности твердого носителя [219], можно провести быстрое разделение углеводородов C_6-C_{10} при 28 °C, причем сорбент обладает умеренной селективностью при разделении парафинов и алкилбензолов (индекс удерживания бензола — около 750). В то же время при повышении температуры селективность сорбента существенно возрастает и при 200 °C индекс удерживания бензола составляет около 1100. Это связано с переходом смолы в жидкое состояние.

Селективность можно регулировать в широких пределах, если использовать бинарные или полиарные сорбенты, составляющие которых имеют разные точки фазовых переходов [220]. На рис. II,58 приведены графики зависимости между удельным удерживаемым объемом (в логарифмическом масштабе) и обратной абсолютной температурой колонки со скваланом, полиэтиленгликолем и их смесью [221]. Поскольку в исследованном интервале температур

агрегатное состояние сквалана остается неизменным, соответствующая зависимость для него имеет обычный линейный характер. В случае же полиэтиленгликоля в температурном интервале перехода его из жидкого состояния в твердое (36—56 °C) происходят anomальные изменения сорбционной емкости, что выражается, в частности, в изменении последовательности элюирования парафиновых и ароматических углеводородов. При этом могут наблюдаться изменения

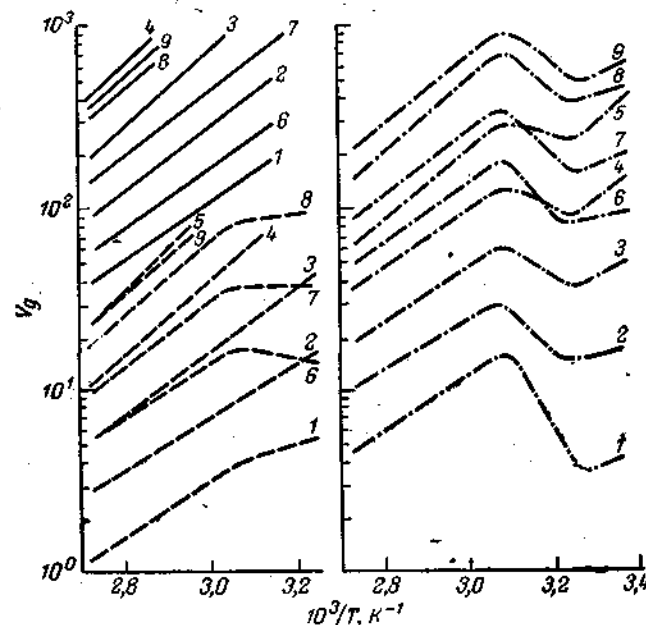


Рис. II,58. Зависимость абсолютного удельного удерживаемого объема от температуры колонки со скваланом (сплошные линии), полиэтиленгликолем (пунктирные) и смешанным сорбентом — скваланом и полиэтиленгликолем в соотношении 1 : 4 (штрих-пунктирные):

1 — n -гексан; 2 — n -гептан; 3 — n -октан; 4 — n -нонан; 5 — n -декан; 6 — бензол; 7 — толуол; 8 — n -кислот; 9 — o -кислот.

сорбционной емкости в три и более раз. Очевидно, если использовать бинарный сорбент, включающий сквалан и полиэтиленгликоль (рис. II,58), то при низких температурах сорбент является практически неполярным, так как влияние твердого полиэтиленгликоля на характеристики удерживания невелико. По мере повышения температуры и перехода полиэтиленгликоля в жидкое состояние селективность сорбента увеличивается.

Значительный интерес для хроматографического разделения ароматических изомеров представляет использование в качестве неподвижных фаз тех веществ, которые в определенном интервале температур находятся в жидкокристаллическом состоянии [222—227].

На рис. II,59 приведен график температурной зависимости удерживания сорбатов, на котором видны три температурные области существования неподвижной фазы: в виде твердого кристалла Т. К., в виде жидкокристаллического расплава Ж. К. (в данном случае —

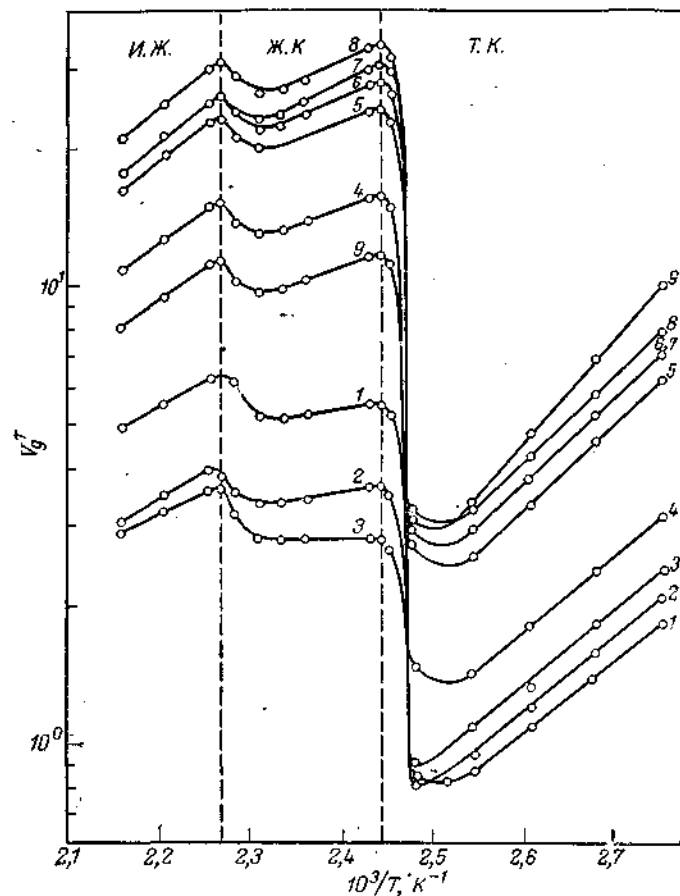


Рис. II,59. Зависимость удельного удерживаемого объема от обратной абсолютной температуры колонки с *n,n'*-азоксибензолом:

1 — метилциклогексан; 2 — н-гептан; 3 — изоктан; 4 — толуол; 5 — этилбензол; 6 — ж-ксилол; 7 — п-ксилол; 8 — о-ксилол; 9 — н-нонан.

нематического типа) и в виде изотропной жидкости И. Ж. Нематические жидкие кристаллы обеспечивают высокую селективность при разделении ароматических мета- и пара-изомеров. Так, на колонке с *n,n'*-метоксиатоксиазоксибензолом отношение удерживаемых объемов изомерных ксилолов достигает 1,13. Кроме того, поскольку при переходе из одного фазового состояния в другое изменяется селективность и по отношению к другим сорбатам, жидкокристаллические

неподвижные фазы можно считать универсальными; их условная полярность, по Горпнайдеру, при изменении температуры может быть изменена на 60 и более единиц.

Поскольку коэффициенты диффузии в газовой и жидкой фазах существенно зависят от рабочей температуры, то, как видно из уравнения (I,53), температурная зависимость эффективности колонки весьма сложна. Однако при лимитирующей роли внутренидиффузионной массопердачи, как правило, эффективность растет с понижением температуры. Нужно учитывать также и одновременное увеличение продолжительности процесса, поэтому необходимо подбирать такие условия, при которых обеспечивается максимальное значение коэффициента быстрогодействия. Отсюда следует, что при заданной продолжительности разделения для каждой системы существует оптимальная температура.

Газовая хроматография с программированием температуры. Выше были рассмотрены различные аспекты хроматографического разделения в изотермических условиях. Поскольку каждая пара веществ лучше всего разделяется (при заданной продолжительности) при некоторой определенной температуре, смесь веществ, кипящих в широком диапазоне температур, разделить при постоянной температуре колонки весьма трудно. В самом деле, при низких температурах хорошо разделяются легкие компоненты, однако время элюирования в гомологическом ряду экспоненциально возрастает и общая продолжительность значительно увеличивается. При повышении температуры, когда тяжелые компоненты элюируются сравнительно быстро, разделение легких компонентов ухудшается (особенно при существенной инерционности детектора). Этот недостаток можно устранить изменением сорбционной емкости в ходе разделения путем повышения температуры колонки по заданному закону. Такой метод называют газовой хроматографией с программированием температуры [228], причем добавляются либо ступенчатого, либо непрерывного повышения температуры колонки. В первом случае после выхода одного из компонентов колонку быстро нагревают, чтобы следующая ступень температуры установилась в колонке до выхода следующего компонента.

В газовой хроматографии широко применяют линейное программирование температуры. Основными достоинствами этого способа программирования являются:

- 1) резкое сокращение продолжительности разделения смесей, кипящих в широком диапазоне температур, без существенного ухудшения четкости разделения;
- 2) получение симметричных пиков даже при нелинейности изотерм сорбции (поскольку хвост полосы элюируется при более высокой температуре, чем фронт);
- 3) увеличение концентрации компонента в центре полосы (обогащение), так как при начальной сорбции (в момент ввода пробы) коэффициент Генри существенно больше, чем при конечной десорбции (при элюировании центра полосы), что позволяет использовать

газовую хроматографию с программированием температуры для определения микропримесей.

Скорость перемещения полосы вдоль колонки (u) определяется уравнением [229]:

$$u = \frac{\alpha}{T_0} \approx \frac{\alpha}{\kappa_1 T_S} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{II.115})$$

где T_S — энтропийный множитель коэффициента Генри.

Отсюда, в частности, следует, что для двукратного увеличения скорости необходимо уменьшить величину $1/T$ на некоторое постоянное значение, т. е. (в первом приближении) повысить температуру на некоторую величину ΔT . На рис. II,60 приведены зависимости скорости движения полосы от температуры при $\Delta T = 30^\circ\text{C}$. Проведя ступенчатую аппроксимацию, можно показать, что при температуре $T_{уд} - \Delta T$ (где $T_{уд}$ — температура удерживания компонента, т. е. температура колонки, при которой элюируется центр полосы) зона проходит половину общей длины сорбционного слоя; при температуре $T_{уд} - 2\Delta T$ — четверть длины и т. д. Естественно, что ΔT зависит от природы вещества и различна для разных компонентов смеси. Поэтому, если считать, что существует некоторая эффективная температура $T'_{уд}$, при которой время элюирования в изотермических условиях то же, что и при программировании температуры, то становится очевидной следующая особенность рассматриваемого метода: он аналогичен такому гипотетическому процессу, в котором каждому компоненту соответствует своя постоянная рабочая температура $T'_{уд}$ (для тяжелых веществ она выше, чем для легких). Как показали расчеты, $T'_{уд}$ приблизительно на 40°C ниже температуры удерживания $T_{уд}$.

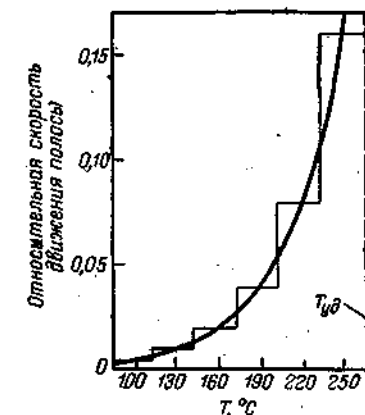


Рис. II,60. Скорость перемещения полосы сорбата при программировании температуры [229].

Более строгие рассуждения позволяют достаточно точно определить значения элюционных характеристик, характеристик размытия и степени разделения веществ при хроматографии с программированием температуры. Пусть $t_{уд, T}$ и $V_{уд, T}$ соответственно время удерживания и удерживаемый объем компонента для изотермического разделения при температуре T . Так как

$$\int_0^{t_{уд}} dt = t_{уд}$$

$$V_{уд, T} = t_{уд, T} V_\alpha$$

то справедливо соотношение

$$\int_0^{t_{уд}} \frac{V_\alpha}{V_{уд, T}} dt = 1 \quad (\text{II.116})$$

Значения V_α и $V_{уд, T}$ удобно измерять при температуре расходомера, установленного на выходе из колонки, которую поддерживают постоянной, а затем привести эти величины к среднему давлению

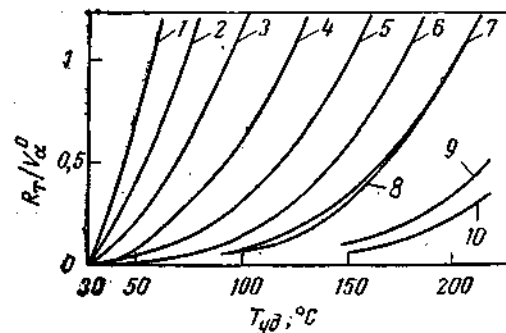


Рис. II,61. Зависимость температуры удерживания от отношения скорости нагрева к расходу газа-носителя при разделении на аффизоне [230]: 1 — воздух; 2 — пропан; 3 — н-бутан; 4 — н-пентан; 5 — н-гексан; 6 — н-гептан; 7 — м-фтортолуол; 8 — н-октан; 9 — м-хлортолуол; 10 — м-бромтолуол.

в колонке. Тогда уравнение (II,116) можно записать следующим образом:

$$\int_0^{t_{уд}} \frac{V_\alpha^0}{V_{уд, T}^0} dt = 1 \quad (\text{II.117})$$

где $V_\alpha^0 = V_\alpha / T$ и $V_{уд, T}^0 = V_{уд, T} / T$.

Если скорость нагрева составляет R_T градусов в единицу времени, то, пренебрегая изменением скорости газа-носителя вдоль колонки, получим:

$$\int_{T_0}^{T_{уд}} \frac{dT}{V_{уд, T}^0} = \frac{R_T}{V_\alpha^0} \quad (\text{II.118})$$

где T_0 — начальная температура колонки.

На рис. II,61 приведена зависимость значения последнего интеграла от $T_{уд}$ при $T = 30^\circ\text{C}$ для некоторых углеводородов и их галогенопроизводных при разделении на колонке с аффизоном. Расчет [230] проведен методом графического интегрирования с использованием значений $V_{уд, T}^0$, измеренных при различных

температурах, и линейной зависимости логарифма приведенного удерживаемого объема от $1/T$.

Таким образом, знание величины R_T/V_α^0 позволяет определять температуру удерживания компонента. Зависимость, приведенную на графике (II,61), можно использовать при любых значениях T_0 . Для этого к ординате, соответствующей T_0 , следует прибавить величину R_T/V_α^0 и по суммарной ординате определить $T_{уд}$ для данного компонента. По этому же графику можно определить и температуру удерживания при увеличении сорбционного слоя вдвое. Тогда необходимо удвоить ординату R_T/V_α^0 и определить соответствующее ей значение $T_{уд}$. Удерживаемый объем компонента равен $(T_{уд} - T_0) V_\alpha^0/R_T$, т. е. отношению абсциссы к ординате.

Графический метод позволяет использовать табличные данные по удерживаемым объемам при изотермической газовой хроматографии, которые необходимо лишь привести к стандартной температуре. Некоторым недостатком метода является то, что не учитывается сжимаемость газа-носителя.

Если считать расход газа-носителя при температуре расходомера постоянным (постоянен весовой расход в колонке), то строгое выражение для скорости движения центра полосы имеет вид [231]:

$$u = \frac{\alpha}{T_0} = \frac{V_{вес}RT}{P_0 M \Sigma (1 + a e^{b/T})} \cdot \frac{1}{V(1 + (2J V_{вес} T / P_0^2) [1 - (x/L)])} \quad (II,119)$$

где $V_{вес}$ — весовой расход газа-носителя; R — универсальная газовая постоянная; M — молекулярный вес газа; x — длина пути, пройденного центром полосы; a и b — константы из уравнения $R_{\alpha_1/\alpha} = a e^{b/T}$.

Параметры J и f равны

$$J = \frac{f R_T L}{\Sigma \kappa M} \cdot \frac{P_1^2 - P_0^2}{2 V_{вес} T} \quad \text{и} \quad f = \frac{k_{пр}}{\eta}$$

Константы a и b , а также величину J определяют по данным для изотермического процесса и линейной зависимости логарифма приведенного удерживаемого объема от $1/T$.

Линейная программа задается уравнением

$$T = T_0 + R_T t \quad (II,120)$$

а другие программы — соответствующими зависимостями температуры колонки от времени.

Если считать, что повышение температуры начинается с момента выхода несорбирующегося компонента, то температуру удерживания можно рассчитать по уравнению [232].

$$\int_{t_0}^{t_{уд}} \frac{dt}{t'_{уд, T}} = 1 \quad (II,121)$$

где $t_{уд, T} = t_{уд} - t_0$ — приведенное время удерживания при изотермическом элюировании.

Так как

$$t'_{уд} = \frac{a_1}{V_\alpha^0} e^{b/T} \quad (II,122)$$

где V_α^0 — расход, измеренный при температуре расходомера; a_1 и b — константы,

то, подставив уравнения (II,120) и (II,122) в выражение (II,121), получим:

$$\frac{a_1 R_T}{V_\alpha^0 b} = - \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \frac{e^{-\varphi}}{\varphi^2} d\varphi \quad (II,123)$$

где $\varphi = b/T$, $\varphi_1 = b/T_0$, $\varphi_2 = b/T_{уд}$.

Интегрирование по частям дает

$$\frac{a_1 R_T}{V_\alpha^0 b} = \frac{e^{-\varphi_2}}{\varphi_2} - \frac{e^{-\varphi_1}}{\varphi_1} + \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \frac{e^{-\varphi}}{\varphi} d\varphi = \Phi \quad (II,124)$$

Метод расчета $T_{уд}$ предусматривает вычисление Φ и φ_1 по экспериментальным данным изотермического разделения при помощи таблицы или графика. Зная величины φ_1 и $\varphi_2 = \varphi_1 - \Phi$, можно определить φ_2 и $T_{уд}$. Время удерживания равно $(T_{уд} - T_0)/R_T$.

Существует также метод расчета $T_{уд}$ при постоянном давлении на входе в колонку, основанный на использовании уравнения (II,124) и зависимости расхода газа-носителя от температуры [233].

Теоретические расчеты и экспериментальные данные позволили установить линейную зависимость $t_{уд}$ от $V_{вес}/R_T$ для данного вещества, а также линейную зависимость $t_{уд}$ и $V_{отн}$ от числа атомов углерода в молекуле (или от температуры кипения) при заданной скорости нагрева R_T для данного гомологического ряда (рис. II,62). Наличие таких закономерностей значительно облегчает идентификацию пиков.

Индекс удерживания при линейном программировании температуры определяют на основе температур удерживания [228]:

$$I = 100 \frac{T_{уд, x} - T_{уд, z}}{T_{уд, z+1} - T_{уд, z}} + 100z \quad (II,125)$$

Если использовать время удерживания [на основе уравнения (II,120)], то соотношение [234] для расчета I будет формально

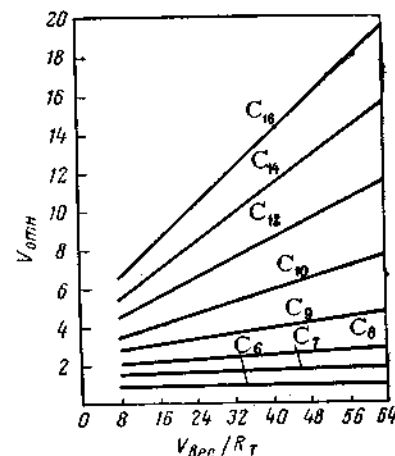


Рис. II,62. Зависимость относительного удерживаемого объема нормальных парафинов от отношения $V_{вес}/R_T$ [233].

соответствовать соотношению для расчета линейного индекса удерживания при изотермическом режиме. Связь между значениями I , вычисленными при программировании температуры и при изотермическом режиме, рассмотрена в литературе [235—237].

Связь между шириной пика и временем удерживания при разделении с программированием температуры иная, чем при изотермическом разделении. Если при изотермическом режиме ширина пика существенно увеличивается с увеличением времени удерживания, то при линейном программировании температуры и значительной скорости нагрева R_T ширина пиков с $t_{уд} \gg t_0$ может практически оставаться постоянной.

Полагая, в первом приближении, что эффективный коэффициент диффузии изменяется с температурой незначительно, нетрудно показать, что так как величина $\omega_{ст}$ практически зависит лишь от температуры удерживания [60], то

$$\omega_{ст} = S \Gamma_{0, T_{уд}} \sqrt{LH} \quad (II, 126)$$

поскольку при конечной десорбции ширина пика увеличивается в $\Gamma_{0, T_{уд}}$ раз (где общий коэффициент Генри соответствует температуре удерживания).

Определим теперь ВЭТТ для разделения с программированием температуры. Как и для изотермического элюирования, $n = (L/\sigma_{ст})^2$ и $H = L(\sigma_{ст}/L)^2$. Умножая числитель и знаменатель дроби на $\Gamma_{0, T_{уд}}$ и учитывая уравнение (II, 126), получим

$$H = L \left(\frac{\omega_{ст}}{V_{уд} T_{уд}} \right)^2 \quad (II, 127)$$

где $V_{уд}, T_{уд}$ — удерживаемый объем для изотермического элюирования при температуре удерживания [230, 238].

Выше отмечалось, что одним из преимуществ газовой хроматографии с программированием температуры является возможность концентрирования компонентов смеси. Действительно, пусть распределение концентраций перед начальной сорбцией описывается, вследствие размытия в дозаторе, гауссовой кривой. Ширина полосы в результате сорбции уменьшается в Γ_{0, T_0} раз. При конечной десорбции ширина τ_k увеличивается в $b\Gamma_{0, T_{уд}}$ раз, причем $\Gamma_{0, T_0} > \Gamma_{0, T_{уд}}$. Таким образом, по аналогии с уравнением (II, 109) можно написать [239]:

$$\tau^2 = \tau_k^2 + \frac{\Gamma_{0, T_{уд}}^2 \cdot \tau_{пр}^2}{\Gamma_{0, T_0}^2} \quad (II, 128)$$

где τ_k — ширина пика, обусловленная свойствами колонки.

Таким образом, при разделении с программированием температуры объем смеси может быть большим, чем при изотермическом раз-

делении. В то же время повышается концентрация компонента, соответствующая максимуму пика. Если $\tau_{пр} > \tau_k$, то

$$c_{\max} = c_0 \frac{\Gamma_{0, T_0}}{\Gamma_{0, T_{уд}}} \quad (II, 129)$$

Степень разделения компонентов 1 и 2 можно рассчитать следующим образом [240]. Из соотношений:

$$V_{уд} = (T_{уд} - T_0) \frac{V_\alpha}{R_T}$$

$$\omega_{0, 1} = 2,35 \Gamma_{0, T_{уд}} S \sqrt{LH}$$

$$H_1 \approx H_2$$

и

$$\Delta T_{уд} = T_{уд 2} - T_{уд 1}$$

следует, что

$$K = 0,425 \frac{V_\alpha \Delta T_{уд}}{R_T} \cdot \frac{1}{\Gamma_{0, T_{уд 1}} S \sqrt{LH_1} + \Gamma_{0, T_{уд 2}} S \sqrt{LH_2}} = 0,212 \frac{2V_\alpha \Delta T_{уд} \sqrt{n}}{R_T (V_{уд, T_{уд 1}} + V_{уд, T_{уд 2}})} \quad (II, 130)$$

Из уравнений (II, 130) и (II, 9) получим

$$K_c = \frac{V_\alpha}{R_T} \cdot \frac{2 \Delta T_{уд}}{V_{уд, T_{уд 1}} + V_{уд, T_{уд 2}}} \quad (II, 131)$$

При изотермическом режиме коэффициент селективности колонки не может превышать 2 [см. уравнение (II, 6)], а путем программирования температуры можно добиться и больших значений K_c .

Детальное рассмотрение теоретических основ газовой хроматографии с программированием температуры [228—241] показывает, что на колонке заданной длины разделение несколько ухудшается по сравнению с изотермическим процессом, однако существенно сокращается продолжительность разделения. При заданной продолжительности программирование температуры обеспечивает более четкое разделение по сравнению с изотермическим процессом.

Если разделение гомологов осуществляется с линейным программированием температуры, то коэффициент Генри в большинстве случаев пропорционален n_c , и константой является не коэффициент селективности $\Delta G/G_1$, как при изотермическом разделении, а величина ΔG . Отсюда следует практически равномерное разделение гомологов.

Необходимо отметить, что если анализируемая смесь состоит из большого числа легких компонентов и меньшего — тяжелых, то целесообразно осуществлять нелинейное программирование температуры, т. е. вначале медленное нагревание, а затем более быстрое.

На рис. II,63 в качестве примера приведена хроматограмма смеси сульфидов [242], полученная при нелинейном программировании температуры. Теория и применение хроматографии с программированием по закону $T = T_0/(1 - R_T t)$ описаны в литературе [243].



Рис. II,63. Хроматограмма смеси сульфидов, полученная при нелинейном программировании температуры [242]:

1 — диметилсульфид; 2 — метилэтилсульфид; 3 — метилизопропилсульфид; 4 — диэтилсульфид; 5 — этил-н-пропилсульфид; 6 — ди-н-пропилсульфид; 7 — изопропил-н-бутилсульфид; 8 — диизобутилсульфид; 9 — ди-н-бутилсульфид; 10 — диизоамилсульфид; 11 — ди-н-амилсульфид.

Программирование температуры можно применять и при разделении на капиллярных колонках [244]. В этом случае, однако, отношение R_T/V_α должно быть существенно меньше, чем для насадочной колонки, иначе резко уменьшается коэффициент селективности ввиду увеличения (по сравнению с насадочными колонками) доли свободного объема κ .

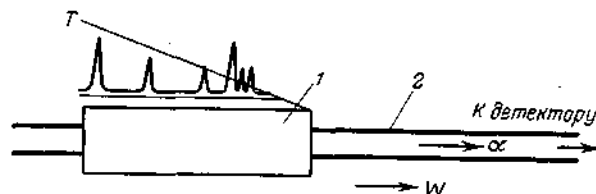


Рис. II,64. Схема движения полос при хроматографии: 1 — движущаяся печь; 2 — колонка.

Хроматермография. Большим достижением в области развития хроматографических методов анализа явилось создание хроматермографии, основанной на использовании подвижного температурного поля [60, 245]. Существуют различные виды хроматермографии, отличающиеся направлениями движения температурной волны и температурного градиента. В *стационарной хроматермографии* направление волны совпадает с направлением потока газа-носителя, а градиент имеет обратное направление. Рассмотрим этот процесс более подробно. Пусть в колонке с сорбентом движется со скоростью α поток газа-носителя, а вдоль колонки со скоростью W перемещается печь, создающая температурный градиент (рис. II,64). Если в процессе элюирования какой-либо компонент попадает в область низких температур, то скорость его движения уменьшается и через некоторое время его нагоняет область высокой температуры, созда-

ваемая печью. Если же полоса компонента попадает в область повышенных температур, скорость движения этой полосы увеличивается (вследствие уменьшения коэффициента Генри), и полоса нагоняет область низких температур. Таким образом, каждый компонент движется со скоростью перемещения печи в области с некоторой характеристической температурой $T_{\text{хар}}$ (происходит термофокусирование зон).

Поскольку $w = u$, из уравнения

$$w = \frac{\alpha}{\kappa + \kappa_1 F_S \exp(Q/RT)} \quad (\text{II,132})$$

можно получить [60]:

$$T_{\text{хар}} = \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{\ln[(\alpha/w) - \kappa]/\kappa_1 F_S} \quad (\text{II,133})$$

Если $F_0 \gg \kappa$, то справедливо более простое соотношение

$$T_{\text{хар}} = \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{\ln(\kappa_1 F_S w/\alpha)} \quad (\text{II,134})$$

Было показано [60], что степень разделения при стационарной хроматермографии можно определить из соотношения:

$$K \sim \frac{\Delta Q}{VQ} \cdot \frac{1}{V D_{\text{эфф}} R \gamma / \alpha} \quad (\text{II,135})$$

где Q — теплота сорбции, Дж; ΔQ — разность теплот сорбции соседних компонентов, Дж; γ — градиент температуры, К/см.

Основными достоинствами стационарной хроматермографии являются:

- 1) быстрое разделение веществ с различной сорбируемостью;
- 2) получение симметричных пиков даже при нелинейной изотерме сорбции (так как тыл полосы находится при более высокой температуре, чем фронт);
- 3) значительное повышение концентрации компонента в центре полосы (обогащение), обусловленное сжатием полосы как вследствие повышения температуры по сравнению с температурой начальной сорбции (аналогично хроматографии с программированием температуры), так и вследствие наличия градиента скорости фронта полосы, движущегося при низкой температуре со скоростью, меньшей скорости тыла полосы, находящегося при более высокой температуре, что приводит к повышению четкости разделения компонентов;
- 4) небольшая длина сорбционного слоя, обусловленная быстрым установлением стационарного состояния зон вдоль печи.

Теплодинамический метод [246] сочетает стационарную хроматографию с фронтальным анализом. В этом случае перемещают электрическую печь вдоль колонки при непрерывной подаче разделяемой смеси, что позволяет непрерывно выделять наименее сорбирующиеся

компоненты (по уровню нулевой линии) и периодически выделять остальные вещества.

В нестационарной хроматографии направление градиента температуры совпадает с направлением движения газа-носителя. При этом компоненты, сорбирующиеся сильнее, находятся при более низких температурах, что позволяет увеличить расстояние между максимумами пиков [247].

ЛИТЕРАТУРА

1. Туркельтауб Н. М., Жуховицкий А. А. Зав. лаб., 1957, т. 23, № 9, с. 1023—1034.
2. Desty D. H., Goldup A., Swanton W. T. Gas Chromatography 1961. Ed. by N. Brenner, J. E. Callen, M. D. Weiss. N. Y. Acad. Press, 1962, p. 105—108.
3. Генкин А. Н. В кн.: Физико-химические методы анализа и исследования продуктов производства синтетического каучука. М., Госхимиздат, 1961, с. 55—61.
4. Вигдергауз М. С., Афанасьев М. И., Гольберт К. А. Усп. хим., 1963, т. 32, № 6, с. 754—770.
5. Glueckauf E. Trans. Faraday Soc., 1955, v. 51, part I, p. 34—44.
6. Вигдергауз М. С., Андреев Л. В., Чаброва О. Г. ЖАХ, 1967, т. 22, № 2, с. 265—270.
7. Kaiser R. Gas-Chromatographie. Leipzig. Acad. Verlag, Geest a. Portig K. — G., 1960, 223 S.
8. Kaiser R. Chromatographie in der Gasphase. Bd. II. Kapillar-Chromatographie. Mannheim. Bibliographisches Institut, 1961, 156 S.
9. Scott R. P. W., Hazeldean G. S. F. Gas Chromatography 1960. Ed. by R. P. W. Scott. London. Butterworths, 1960, p. 144—161.
10. Кейлеманс А. Хроматография газов. Пер. с англ. М., Издательство, 1959, 320 с.
11. James A. T., Martin A. J. P. Biochem. J., 1952, v. 50, p. 679—690.
12. Everett D. H. Trans. Faraday Soc., 1965, v. 61, № 8, p. 1637—1645.
13. Вигдергауз М. С., Афанасьев М. И. «Нефтехимия», 1964, т. 4, № 1, с. 119—127.
14. Вигдергауз М. С. «Нефтехимия», 1965, т. 5, № 3, с. 425—429.
15. Вигдергауз М. С., Семкин В. И. Усп. хим., 1971, т. 40, с. 1074—1106.
16. Sie S. T., Rijnders W. A. Separ. Sci., 1967, v. 2, № 6, p. 699—727.
17. Комиссаров П. Ф., Вяхирев Д. А. Труды по химии и хим. технол. Горький, 1961, т. 4, № 3, с. 485—489.
18. Giddings J. C., Manwaring W. A., Myers M. N. Science, 1966, v. 154, № 3745, p. 146—148.
19. Sternberg J. C., Poulson R. E. Anal. Chem., 1964, v. 36, № 8, p. 1492—1502.
20. Knox J. H. Anal. Chem., 1966, v. 38, № 2, p. 253—261.
21. Giddings J. C. Gas Chromatography 1964. Ed. by A. Goldup. London. Institute of Petroleum, 1965, p. 3—15.
22. Goldup A., Luckhurst G. R., Swanton W. T. Nature, 1962, № 4813, p. 333—334.
23. Everett D. H. Trans. Faraday Soc., 1965, v. 61, № 8, p. 1637—1645.
24. Вигдергауз М. С., Семкин В. И. J. Chromatogr., 1971, v. 58, № 1, p. 95—101.
25. Klesper E., Corwin A. H., Turner D. A. J. Org. Chem., 1962, v. 27, № 2, p. 700—701.
26. Sie S. T., Rijnders W. A. Separ. Sci., 1967, v. 2, № 6, p. 729—753, 755—777.
27. Sie S. T., Rijnders W. A. Anal. Chim. Acta, 1967, v. 38, № 1—2, p. 31—44.

28. Рийндерс Дж., Бремер Дж., ван Кревелен М. В кн.: Успехи хроматографии. М., «Наука», 1972, с. 65—79.
29. McLagen L., Myers M. N., Giddings J. C. Science, 1968, v. 159, p. 197—198.
30. Giddings J. C. et al. Science, 1968, v. 162, № 3849, p. 67—73.
31. Giddings J. C., Myers M. N., King J. W. J. Chromatogr. Sci., 1969, v. 7, № 2, p. 276—278.
32. James A. T. J. Chromatogr., 1959, v. 2, № 5, p. 552—561.
33. Ryce S. A., Bryce B. A. Anal. Chem., 1957, v. 29, № 6, p. 925—928.
34. Harvey D., Chalkley D. E. Fuel, 1955, v. 34, № 2, p. 191—200.
35. Phillips C. Gas Chromatography. Ed. by V. J. Coates, H. J. Noebels, I. S. Fagerson. N. Y. Acad. Press, 1958, p. 51—64.
36. Keulemans A. I. M., Kwantes A., Zaai P. Anal. Chim. Acta, 1955, v. 13, № 4, p. 357—372.
37. Антоновский В. Л., Зимин Р. А., Вигдергауз М. С. Авт. свид. СССР № 151302, 9.II.1961. Вулк. изобр., 1962, № 21, с. 18.
38. Bednas M. E., Russel D. S. Canad. J. Chem., 1958, v. 36, № 9, p. 1272—1276.
39. Gil-Av E., Herling J., Shabtai J. J. Chromatogr., 1958, v. 1, № 6, p. 508—512.
40. Shabtai J., Herling J., Gil-Av E. J. Chromatogr., 1959, v. 2, № 4, p. 406—410.
41. Gil-Av E., Herling J., Shabtai J. Chem. a. Ind., 1957, № 45, p. 1483—1484.
42. Вигдергауз М. С., Гольберт К. А. Химия и технол. топлив и масел, 1961, № 11, с. 67—69.
43. Bayer E. Angew. Chem., 1959, Bd. 71, № 9, S. 299—303.
44. Herington E. F. G. Vapour Phase Chromatography. Ed. by D. H. Desty. London. Butterworths, 1957, p. 5—13.
45. Littlewood A. B. J. Gas Chromatogr., 1963, v. 1, № 5, p. 6—8.
46. Martire D. E., Pollara L. Z. J. Chem. Eng. Data, 1965, v. 10, № 1, p. 40—43.
47. Вигдергауз М. С., Измайлов Р. И. Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ. М., «Наука», 1970, 160 с.
48. Вигдергауз М. С. Газовая хроматография как метод исследования нефти. М., «Наука», 1973, 256 с.
49. Bayer E. Angew. Chem., 1959, Bd. 71, № 9, S. 299—302; Bayer E., Röck H. Angew. Chem., 1959, Bd. 71, № 12, S. 407.
50. Байер Э. Хроматография газов. Пер. с нем. М., Издательство, 1961, 279 с.
51. Tenney H. M. Anal. Chem., 1958, v. 30, № 1, p. 2—8.
52. Knights B. A., Thomas G. H. Nature, 1962, v. 194, № 4831, p. 833—835.
53. Ramshaw E. H. J. Chromatogr., 1963, v. 10, № 3, p. 303—308.
54. Березкин В. Г., Кругликова В. С. «Нефтехимия», 1965, т. 2, № 6, с. 845—851.
55. Kovats E., Weiss A. B. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1965, Bd. 69, № 9—10, S. 812—820.
56. Вигдергауз М. С., Афанасьев М. И., Гольберт К. А. Химия и технол. топлив и масел, 1964, № 12, с. 61—63.
57. Вигдергауз М. С., Гольберт К. А. «Нефтехимия», 1961, т. 1, № 5, с. 706—715.
58. Вигдергауз М. С., Гольберт К. А. «Нефтехимия», 1962, т. 2, № 6, с. 852—860.
59. Вигдергауз М. С., Афанасьев М. И. Химия и технол. топлив и масел, 1963, № 12, с. 28—35.
60. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. Газовая хроматография. М., Гостехиздат, 1962, 442 с.

61. Вигдергауз М. С., Афанасьев М. И. ЖАХ, 1964, т. 19, № 9, с. 1122—1127.
62. Пахомова В. И., Вигдергауз М. С. Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, № 10, с. 2135—2140.
63. Keshula W., Buchowski H. Roczniki Chem., 1955, v. 29, № 2—3, p. 713—729.
64. Wakszundzki A., Suprunowicz Z. Coll. Czechoslov. Chem. Comm., 1962, Bd. 27, № 8, S. 2001—2006.
65. Вигдергауз М. С., Афанасьев М. И. В кн.: Газовая хроматография. М., НИИТЭХим, 1964, № 4, с. 22—28.
66. Ваксмундски А., Суприневич З. В кн.: Газовая хроматография. Труды III Всесоюзной конференции. Дзержинск, 1966, с. 260—266.
67. Шевчук И. М. и др. ЖОХ, 1969, т. 39, с. 2638—2639.
68. Резников С. А. ЖФХ, 1965, т. 39, № 6, с. 1577—1580; 1968, т. 42, № 7, с. 1730—1733; № 2, с. 522—525.
69. Вигдергауз М. С., Помазанов В. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, № 12, с. 2854—2856.
70. Вигалок Р. В., Вигдергауз М. С. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, № 3, с. 718—719.
71. Вигдергауз М. С. В кн.: Газовая хроматография. Труды ВНИГНИ. М., «Недра», 1970, вып. 64, с. 82—95.
72. Вигдергауз М. С., Помазанов В. В. Авт. свид. СССР № 307339, 11.05.1970. Бюлл. изобр., 1971, № 20.
73. Вигдергауз М. С., Новицкая Р. Н. Авт. свид. СССР № 308352, 9.10.1969. Бюлл. изобр., 1971, № 21.
74. Новицкая Р. Н., Вигдергауз М. С. Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, № 12, с. 2798—2800.
75. Новицкая Р. Н. и др. Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1970, вып. 1, № 2, с. 107—112.
76. Мартынюк Р. Н., Вигдергауз М. С. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, № 5, с. 1173—1175.
77. Вигдергауз М. С., Вигалок Р. В. «Нефтехимия», 1971, т. 11, № 1, с. 141—149.
78. Rohrschneider L. Z. anal. Chem., 1959, Bd. 170, № 1, S. 256—262.
79. Сидоров Р. И., Кабаева И. И. Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1965, вып. 2, № 7, с. 101—108.
80. Ghovin P. J. Gas Chromatogr., 1964, v. 2, № 1, p. 88—91; Bull. Soc. Chi. France, 1964, № 8, p. 1800—1810.
81. Maier J., Karpathy O. C. J. Chromatogr., 1962, v. 8, № 3, p. 308—318.
82. Сахаров В. М. «Нефтехимия», 1965, т. 5, № 5, с. 762—770.
83. Белополюская С. И., Вигдергауз М. С., Ходжаев Г. Х. Узб. хим. журнал, 1971, № 4, с. 20—23; Химия и технол. топлив и масел, 1972, № 4, с. 56—59.
84. Афанасьев М. И. и др. «Нефтехимия», 1971, т. 11, № 2, с. 282—289.
85. Rohrschneider L. J. Chromatogr., 1965, v. 17, № 1, p. 1—12; 1966, v. 22, № 1, p. 6—22; Supina W. R., Rose Z. P. J. Chromatogr. Sci., 1970, v. 8, № 4, p. 214—217.
86. McReynolds W. O. J. Chromatogr. Sci., 1970, v. 8, № 12, p. 685—691.
87. Kieselbach R. Anal. Chem., 1961, v. 33, № 1, p. 23—28.
88. Carroll K. K. Nature. 1961, v. 192, № 4786, p. 377—378.
89. Blaustein B. D., Feldman G. M. Anal. Chem., 1964, v. 36, № 1, p. 65—70.
90. Пахомова В. И., Вигдергауз М. С. В кн.: Успехи газовой хроматографии. Казань, 1969, вып. 1, с. 17—26.
91. Desty D. H., Goldup A. Gas Chromatography 1960. Ed. by R. P. W. Scott. London. Butterworths, 1960, p. 162—183.
92. Duffield J. J., Rogers L. B. Anal. Chem., 1960, v. 32, № 3, p. 340—343.
93. Вигдергауз М. С., Чаброва О. Г. «Нефтехимия», 1964, т. 4, № 6, с. 932—937.
94. Loyd R. J., Ayers B. O., Karasek F. W. Anal. Chem., 1960, v. 32, № 6, p. 698—701.
95. Hshta C., Messerly J. P., Reschke R. F. Anal. Chem., 1960, v. 32, № 7, p. 880; № 13, p. 1730—1733.
96. Martin R. L. Anal. Chem., 1961, v. 33, № 3, p. 347—352.
97. Martire D. E. Anal. Chem., 1966, v. 38, № 2, p. 244—250.
98. Березкин В. Г., Пахомов В. П., Березкина Л. Г. В кн.: Газовая хроматография. Труды III Всесоюзной конференции. Дзержинск, 1966, с. 267—273.
99. Беленький В. Г. и др. Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, № 2, с. 269—276.
100. Вигдергауз М. С., Помазанов В. В. В кн.: Успехи газовой хроматографии. Казань, 1969, вып. 1, с. 107—115.
101. Березкин В. Г. В кн.: Успехи хроматографии. М., «Наука», 1972, с. 215—225.
102. Bonastre J., Grenier P., Cazenave P. Bull. Soc. Chim. France, 1968, № 3, p. 1266—1273.
103. Жуховицкий А. А. и др. ЖАХ, 1972, т. 27, № 4 с. 748—752.
104. Hawkes S. J., Giddings J. C. Anal. Chem., 1964, v. 36, № 12, p. 2229—2230.
105. Materials for Gas Chromatography. May a. Baker Ltd. Dagenham, England. 2nd ed., 1960, 84 p.
106. Liptay C., Takacs J. J. Chromatogr., 1966, v. 24, p. 22—25.
107. Быльев В. А., Полякова Л. А., Вигдергауз М. С. Зав. лаб., 1969, т. 35, № 8, с. 908—912.
108. Король А. Н. Неподвижная фаза в газо-жидкостной хроматографии. Киев. «Наукова думка», 1969, 250 с.
109. Руководство по газовой хроматографии. Пер. с нем. под ред. А. А. Жуховицкого. М., «Мир», 1969, 503 с.
110. Lukes V., Komers R., Herout V. J. Chromatogr., 1960, v. 3, № 4, p. 303—307.
111. Vilks M., Nedumprambi A. Bull. Soc. Chim. France, 1959, № 10, p. 1651—1652.
112. Мусаев И. А. и др. «Нефтехимия», 1966, т. 6, № 1, с. 131—138.
113. Халдна Ю. А. В кн.: Газовая хроматография. Труды III Всесоюзной конференции. Дзержинск, 1966, с. 232—234.
114. Вигдергауз М. С. Химия и технол. топлив и масел, 1968, № 3, с. 60—63.
115. Wigdergaus M. S. e. a. Gas-Chromatographie 1965. Vorträge des V. Symposiums über Gas-Chromatographie in Berlin. Akad. Verlag, 1965, S. 565—586.
116. Шефтер В. Е. и др. В кн.: Газовая хроматография. Труды III Всесоюзной конференции. Дзержинск, 1966, с. 212—221; Шефтер В. Е., Барон Н. Ю., Дементьева М. И. «Нефтехимия», 1966, т. 6, № 1, с. 139—144.
117. Сидоров Р. И., Хвостикова А. А. ЖАХ, 1965, т. 20, № 7, с. 898—899.
118. Брызгалова Н. И. и др. В кн.: Газовая хроматография. М., НИИТЭХим, 1971, № 15, с. 81—87.
119. Naves I. R. J. Soc. Cosmetic Chemists, 1958, № 9, p. 101—108.
120. Crooper F. R., Heywood A. Vapour Phase Chromatography. Ed. by D. H. Desty. London. Butterworths, 1957, p. 316—331.
121. Кучеров В. Ф., Руденко Б. А. Материалы IV Симпозиума по газовой хроматографии в г. Лойна (ГДР), май 1963 г.
122. Sørensen L., Søltoft P. Acta Chem. Scand., 1956, v. 10, p. 1637—1674.
123. Evans D. E. M., Tatlow J. C. Vapour Phase Chromatography. Ed. by D. H. Desty. London. Butterworths, 1957, p. 256—265.

124. Sunner S., Karmán K. J., Sunder V. *Mikrochem. Acta*, 1956, № 7—8, S. 1144—1151.
125. Kwanten A., Rijnders G. W. A. *Gas Chromatography*. Ed. by D. H. Desty. London. Butterworths, 1958, p. 125—138.
126. Decora A. W., Dennen G. H. *Anal. Chem.*, 1960, v. 32, № 1, p. 164—166.
127. Ettre L. S. *J. Chromatogr.*, 1960, v. 4, № 2, p. 166—169.
128. Бражников В. В., Мосева Л. И., Сакодинский К. И. В кн.: Газовая хроматография. М., НИИТЭХим, 1966, № 4, с. 5—16; 1967, № 5, с. 62—71.
129. Стекло ДВ-1. Заготовки для выщелачивания. Нормаль НО 3075—59.
130. Методы исследования продуктов нефтепереработки и нефтехимического синтеза. Под ред. А. Н. Александрова, М. И. Деметьевой, Я. Э. Шмуляковского. Л., Гостоптехиздат, 1962, с. 223.
131. Johns T. *Gas Chromatography*. Ed. by V. J. Coates, H. J. Noebels, I. S. Fagerson. N. Y. Acad. Press, 1958, p. 31—39.
132. Averill W. *Gas Chromatography*. Ed. by N. Brenner, J. E. Callen, M. D. Weiss. N. Y. Acad. Press, 1962.
133. Bayer E., Born F., Reuther K. H. *Angew. Chem.*, 1957, Bd. 69, S. 640—642.
134. Raupp G. *Angew. Chem.*, 1959, Bd. 71, № 8, S. 284—285.
135. Ormerod E. C., Scott R. P. W. *J. Chromatogr.*, 1959, v. 2, № 1, p. 65—68.
136. Bohemen J. e. a. *J. Chem. Soc.*, 1960, № 6, p. 2444—2451.
137. Knight H. S. *Anal. Chem.*, 1958, v. 30, № 12, p. 2030—2032.
138. Applied Sci. Laboratories, Inc. Catalog 16. State College Pennsylvania. USA, 1973, 84 p.
139. Dewar R. A., Maier V. E. *J. Chromatogr.*, 1963, v. 11, № 3, p. 395—399.
140. Büring H. *J. Chromatogr.*, 1963, v. 11, № 4, p. 452—458.
141. Mellor N. *Vapour Phase Chromatography*. Ed. by D. H. Desty. London. Butterworths, 1957, p. 6—17.
142. Bohemen J., Purnell J. H. *Gas Chromatography*. Ed. by D. H. Desty. London. Butterworths, 1958, p. 6—22.
143. Desty D. H., Godfrey F. M., Harbourn C. L. A. *Gas Chromatography*. Ed. by D. H. Desty. London. Butterworths, 1958, p. 111—124.
144. Киселев А. В., Яшин Я. И. Газо-адсорбционная хроматография. М., «Наука», 1967. 256 с.
145. Kaiser R. *Chromatographia*, 1969, v. 2, № 10, p. 453—456.
146. Кайзер Р. В кн.: Успехи хроматографии. М., «Наука», 1972, с. 193—214.
147. Гвоздович Т. Н., Киселев А. В., Яшин Я. И. «Нефтехимия», 1968, т. 8, № 3, с. 476—480.
148. Greene S. A., Rust H. *Anal. Chem.*, 1957, v. 29, № 7, p. 1055—1056.
149. Вяхирев Д. А., Брук А. И., Черняев Н. П. В кн.: Газовая хроматография. Труды I Всесоюзной конференции. М., Изд. АН СССР, 1960, с. 162—171.
150. Неймарк И. Е. В кн.: Газовая хроматография. Труды I Всесоюзной конференции. М., Изд. АН СССР, 1960, с. 81—101.
151. Kuriacos G., Boord C. E. *Anal. Chem.*, 1957, v. 29, № 5, p. 787—788.
152. Sprenger C. F. *J. Chromatogr.*, 1963, v. 11, № 1, p. 108—109.
153. Вигдергауз М. С., Гольберт К. А., Горшунов О. Л. Химия и технол. топлива, 1961, № 7, с. 62—63.
154. Добычин Д. Н., Поршнева Н. В., Туркельтауб Н. М. ЖПХ, 1962, т. 35, № 6, с. 1246—1253.
155. Жданов С. П., Киселев А. В., Яшин Я. И. «Нефтехимия», 1963, т. 3, № 3, с. 416—426.

156. Solomon P. W. *Anal. Chem.*, 1964, v. 36, № 3, p. 476—480.
157. Hollis O. L. *Anal. Chem.*, 1966, v. 38, № 2, p. 309—312.
158. Сакодинский К. И., Мосева Л. И. В кн.: Газовая хроматография. М., НИИТЭХим, 1967, № 7, с. 18—21, 60—64.
159. Гвоздович Т. Н., Яшин Я. И. В кн.: Успехи газовой хроматографии. Казань, 1970, вып. 2, с. 5—15. Wilhite W. F., Hollis O. L. *J. Gas Chromatogr.*, 1968, v. 6, № 1, p. 84—87.
160. Scott C. G., Rowell D. A. *Nature*, 1960, v. 187, № 4732, p. 143—144.
161. Scott C. G. *Gas Chromatography 1962*. Ed. by M. van Swaay. London. Butterworths, 1962, p. 36—48.
162. Акшинская Н. В. и др. ЖФХ, 1962, т. 36, № 5, с. 1121—1123.
163. Eggertsen F. T., Knight H. S., Groennings S. *Anal. Chem.*, 1956, v. 28, № 3, p. 303—306.
164. Knight H. S. *Anal. Chem.*, 1958, v. 30, № 1, p. 9—15.
165. Eggertsen F. T., Groennings S. *Anal. Chem.*, 1958, v. 30, № 1, p. 20—25.
166. Вигдергауз М. С., Гольберт К. А., Горшунов О. Л. Новости хим. пром., 1961, № 32.
167. Тарасов А. И. и др. В кн.: Газовая хроматография. Труды I Всесоюзной конференции. М., Изд. АН СССР, 1960, с. 280—288.
168. McKenna T. A., Idleman J. A. *Anal. Chem.*, 1960, v. 32, № 10, p. 1299—1301.
169. Anderson J. R., Napier K. H. *Austral. J. Chem.*, 1956, v. 9, p. 541—543.
170. Bombaugh K. I. *Nature*, 1963, v. 197, № 4872, p. 1102—1103.
171. Березкин В. Г., Никитина Н. С. Усп. хим., 1971, т. 40, № 5, с. 927—942.
172. White D., Cowan C. T. *Gas Chromatography*. Ed. by D. H. Desty. London. Butterworths, 1958, p. 116—124.
173. Mortimer J. V., Gent P. L. *Nature*, 1963, v. 197, № 4869, p. 789—790.
174. Вигдергауз М. С. В кн.: Газовая хроматография. М., НИИТЭХим, 1967, № 6, с. 30—44.
175. Abel E. W. e. a. *J. Chromatogr.*, 1966, v. 22, № 1, 23—28.
176. Averill W. *Industr. Research*, 1972, v. 14, № 6, p. 48—50.
177. Locke D. C., Schmermund J. T., Banner B. *Anal. Chem.*, 1972, v. 44, № 1, p. 90—93.
178. Калмановский В. И. и др. В кн.: Газовая хроматография. М., НИИТЭХим, 1967, № 6, с. 45—50.
179. Scott R. P. W. *Nature*, 1959, v. 183, № 4677, p. 1753—1754.
180. Desty D. H., Hargreaves J. N., Whyman B. H. F. *Anal. Chem.*, 1960, v. 32, № 2, p. 302—304.
181. Frederick D. H., Miranda B. T., Cooke W. D. *Anal. Chem.*, 1962, v. 34, № 12, p. 1521—1526.
182. Desty D. H., Goldup A., Swanton W. T. *ISA Proc. 1961. Intern. Gas Chromatography Symposium. Preprints*, 1961, p. 83—92.
183. Halasz I., Heine E. *Adv. Chromatogr.*, 1966, v. 4, p. 207—263.
184. Вигдергауз М. С. В кн.: Газовая хроматография. М., НИИТЭХим, 1967, № 5, с. 5—20.
185. Жданов С. П. и др. ЖФХ, 1962, т. 36, № 5, с. 1118—1119.
186. Mohnke M., Saffert W. *Kernenergie*, 1962, № 4—5, S. 434—435.
187. Leipzig W., Mohnke M. *Chem. Technik*, 1962, Bd. 14, № 12, S. 753—754.
188. Mohnke M., Saffert W. *Gas Chromatography 1962*. Ed. by M. van Swaay. London. Butterworths, 1962, p. 216—224.
189. Petitjean D. L., Leffauld C. J. *J. Gas Chromatogr.*, 1963, v. 1, № 3, p. 18—20.
190. Halasz L., Horvath C. *Nature*, 1963, v. 197, № 4862, p. 71—72.

191. Schwartz R. D., Brasseaux D. J., Shoemaker G. R. *Anal. Chem.*, 1963, v. 35, № 4, p. 496—499.
192. Halasz I., Horvath C. *Anal. Chem.*, 1963, v. 35, № 4, p. 499—505.
193. Halasz I., Heine E. *Nature*, 1962, v. 194, № 4832, p. 971—973.
194. Калмановский В. И. и др. *ЖФХ*, 1961, т. 35, № 6, с. 1386—1388.
195. Carter H. V. *Nature*, 1963, v. 197, № 4868, p. 684—685.
196. Virus W. J. *Chromatogr.*, 1963, v. 12, № 3, p. 406—407.
197. Вигдергауз М. С., Андреев Л. В. *Химия и технол. топлив и масел*, 1964, № 4, с. 64—67.
198. Вигдергауз М. С., Андреев Л. В. «Нефтехимия», 1964, т. 4, № 3, с. 507—509. *J. Chromatogr.*, 1965, v. 18, № 2, p. 226—231.
199. Святошенко А. Т., Березкин В. Г. «Нефтехимия», 1964, т. 4, № 6, с. 938—942.
200. Giddings J. C. *J. Chromatogr.*, 1960, v. 3, № 6, p. 520—523.
201. van Deemter J. J., Zuiderweg F. G., Klinkenberg A. *Chem. Eng. Sci.*, 1956, v. 5, № 6, p. 271—272.
202. Khan M. D. *Lab. Practice*, 1961, v. 10, № 12, p. 709—714.
203. Klinkenberg A. *Gas Chromatography 1960*. Ed. by R. P. W. Scott. London. Butterworths, 1960, p. 182—183.
204. Вигдергауз М. С., Афанасьев М. И. «Нефтехимия», 1963, т. 3, № 6, с. 911—915.
205. Bethea R. M., Smuth M. *Anal. Chem.*, 1959, v. 31, № 7, p. 1211—1214.
206. Bernhard R. A. *Nature*, 1960, v. 185, № 4709, p. 311—312.
207. Pollard F. H., Hardy C. J. *Chem. a. Ind.*, 1955, p. 1145—1146.
208. Guiochon G. *Anal. Chem.*, 1963, v. 35, № 3, p. 399—400.
209. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. *ДАН СССР*, 1962, т. 144, № 4, с. 829—832.
210. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. *ДАН СССР*, 1962, т. 143, № 3, с. 646—648.
211. Reilley C. N., Hildebrand G. P., Ashley J. W. *Anal. Chem.*, 1962, v. 34, № 10, p. 1198—1213.
212. Аракелян В. Г., Сарычева Л. С., Евдаков В. П. В кн.: *Газовая хроматография*. М., НИИТЭХим, 1967, № 7, с. 48—52.
213. Blaustein B. D., Zahn C., Pantages G. J. *Chromatogr.*, 1963, v. 12, № 1, p. 104—106.
214. Takacs J., Mazon L., Olacsi I. *Magyar Kemiai Folyorat*, 1969, v. 75, № 6, p. 282—283.
215. Ettre L. S., Billeb K. J. *Chromatogr.*, 1967, v. 30, № 1, p. 1—11.
216. Saha N. C., Mitra G. G. *Technology (India)*, 1971, v. 8, № 1, p. 3—8.
217. Вигдергауз М. С., Дюскина Д. Е. Материалы научной конференции. ИОФХ им. А. Е. Арбузова АН СССР. Казань, 1971, с. 149—152.
218. Toures D. A. J. *Chromatogr.*, 1967, v. 30, № 2, p. 357—377.
219. Вигдергауз М. С., Гольберт К. А., Зимин Р. А. *Химия и технол. топлив и масел*, 1962, № 4, с. 69—72.
220. Вигдергауз М. С. Авт. свид. СССР № 234741, 28.07.1967. *Бюлл. изобр.*, 1969, № 4.
221. Вигдергауз М. С., Вигалок Р. В. В кн.: *Газовая хроматография*. М., НИИТЭХим, 1970, № 12, с. 38—43.
222. Kelker H. *Ber. der Bunsenges. Phys. Chem.*, 1963, Bd. 67, № 7, S. 698—703; *Z. anal. Chem.*, 1963, Bd. 198, № 3, S. 254—268.
223. Kelker H. *Schivizhoffen E. Adv. Chromatogr.*, 1968, v. 6, p. 247—297.
224. Chiavari G. *Atti accademia nazionall dei Lincei. Cl. Sci. fis., mat. nat.*, 1971, v. 51, № 6, p. 531—536; Andrews M. A., Schroeder D. C., Schroeder J. P. J. *Chromatogr.*, 1972, v. 71, № 2, p. 233—242.
225. Оно А. *Нихон кагаку кайси*, 1972, № 4, с. 811—815.
226. Вигалок Р. В., Вигдергауз М. С. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1972, № 3, с. 715—717, 718—719.
227. Вигалок Р. В. и др. В кн.: *Успехи газовой хроматографии*. Казань, 1973, вып. 3, с. 34—42; Марьяхин Р. Х. и др. Там же, с. 43—51.
228. Харрис В., Хабгуд Г. *Газовая хроматография с программированием температуры*. Пер. с англ. под ред. Б. А. Руденко. М., «Мир», 1968. 340 с.
229. Giddings J. C. *J. Chem. Educ.*, 1962, v. 39, № 11, p. 569—573.
230. Habgood H. W., Harris W. E. *Anal. Chem.*, 1960, v. 32, № 4, p. 450—453.
231. Dal Nogare S., Longlois W. E. *Anal. Chem.*, 1960, v. 32, № 7, p. 767—770.
232. Rowan R. *Anal. Chem.*, 1961, v. 33, № 4, p. 510—515.
233. Rowan R. *Anal. Chem.*, 1962, v. 34, № 9, p. 1042—1046.
234. van den Dool H., Kratz P. J. *Chromatogr.*, 1963, v. 11, № 4, p. 463—471.
235. Guiochon G. *Anal. Chem.*, 1964, v. 36, № 3, p. 661—663.
236. Habgood H. W., Harris W. E. *Anal. Chem.*, 1964, № 3, p. 663—665.
237. Головня Р. В., Уралец В. П. *ДАН СССР*, 1968, т. 182, № 3, с. 589—592.
238. Habgood H. W., Harris W. E. *Anal. Chem.*, 1960, v. 32, № 9, p. 1206.
239. Giddings J. C. *Anal. Chem.*, 1962, v. 34, № 7, p. 722—725.
240. Fryer J. F., Habgood H. W., Harris W. E. *Anal. Chem.*, 1961, v. 33, № 11, p. 1515—1520.
241. Вигдергауз М. С., Гольберт К. А. *Зав. лаб.*, 1963, т. 29, № 9, с. 1029—1035.
242. Sullivan J. H., Walsh T., Merritt G. *Anal. Chem.*, 1959, v. 31, № 11, p. 1826—1828.
243. Мякишев Г. Я., Витт С. В. *Вест. МГУ. Сер. хим.*, 1967, № 1, с. 27—31; Мякишев Г. Я. *Усп. хим.*, 1967, т. 36, № 8, с. 1484—1495.
244. Habgood H. W., Harris W. E. *Anal. Chem.*, 1962, v. 34, № 8, p. 882—885.
245. Жуховицкий А. А. и др. *ДАН СССР*, 1951, т. 77, с. 435—438.
246. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М., Георгиевская Т. В. *ДАН СССР*, 1953, т. 92, с. 987—990.
247. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. В кн.: *Хроматография, ее теория и применение*. Труды Всесоюзного совещания по хроматографии. М., Изд. АН СССР, 1960, с. 253—259.
248. Сявцилло С. В. *Применение кремнийорганических соединений в газовой хроматографии (сопоставительный обзор)*. М., НИИТЭХим, 1971, 40 с.
249. Лускина Б. М., Туркельтауб Г. Н. *Исследование термостойкости высокотемпературных неподвижных фаз для газовой хроматографии (органические и кремнийорганические полимеры)*. М., НИИТЭХим, 1970. 36 с.
250. Wurst M. *Chemicke listy*, 1971, v. 65, № 3, p. 268—298.
251. Riedmann M. *Z. anal. Chem.*, 1972, Bd. 260, № 5, S. 341—344.
252. *Chromatography Catalog*. Varian Aerograph. USA, 1973.
253. Saha K. J., Stross F. H. *Anal. Chem.*, 1957, v. 29, p. 1700—1703.
254. Pecsok R. L., Gump B. H. *J. Phys. Chem.*, 1967, v. 71, № 7, p. 2202—2209.
255. Castello G. J. *Chromatogr.*, 1972, v. 66, № 2, p. 213—228.
256. Ававер Б. И., Сакодынский К. И. *Неподвижные фазы для газовой хроматографии. Тезисы к отраслевому совещанию в г. Навол, апрель 1969 г.* М., ФХИ им. Л. Я. Карпова, 1969, 19 с.
257. Лурье А. А. *Сорбенты и хроматографические носители (справочник)*. М., «Химия», 1972. 320 с.
258. Журавлева И. К., Журавлев Е. Ф., Файзулова Р. Р. *ЖОХ*, 1973, т. 43, № 12, с. 2577—2582.

ОСНОВНАЯ АППАРАТУРА ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Успех применения газовой хроматографии зависит не только от правильного выбора сорбента и условий его работы, но и от конструктивных особенностей аппаратуры.

Современный газовый хроматограф представляет собой комплекс узлов, каждый из которых выполняет определенную функцию в процессе исследования, начинающегося подготовкой и вводом пробы и заканчивающегося регистрацией определяемых компонентов, а во многих случаях — выдачей окончательных данных по качественному и количественному составу анализируемого продукта.

В настоящей главе будут рассмотрены конструктивные особенности основных узлов хроматографа.

Дозаторы

Дозатор — это узел, с помощью которого пробу вводят (дозируют) в хроматографическую колонку. К дозатору предъявляется ряд требований. Он должен обеспечивать ввод пробы методом поршня при минимальном разбавлении ее газом-носителем, чтобы испарявшаяся проба занимала на начальном участке колонки весьма малый объем. Дозатор должен обеспечивать воспроизводимость размера пробы и условий ее ввода. Во время ввода пробы не должно быть резкого изменения условий работы колонки и других узлов. Внутренняя поверхность дозатора не должна обладать сорбционной и каталитической активностью по отношению к компонентам пробы. Дозатор должен быть прост по конструкции и удобен в обращении.

Для ввода газообразных и жидких проб чаще всего используют шприцы. В этом случае место ввода представляет собой небольшую емкость, соединенную с началом колонки и снабженную каучуковой мембраной. Мембрану обычно заменяют после нескольких десятков проколов.

На рис. III,1а показан дозатор (испаритель), используемый для ручного ввода проб.

В дозаторе следует поддерживать температуру, при которой жидкая проба испарялась бы полностью. Поэтому дозатор обогревают

электрическим нагревателем до температуры, превышающей температуру колонки на несколько десятков градусов. Если температура колонки высокая, то мембрана дозатора может разрушиться, что приведет к потере герметичности. Поэтому мембрану следует непрерывно охлаждать. На рис. III,1б показана схема дозатора с приспособлением 5 для охлаждения мембраны потоком воды [1].

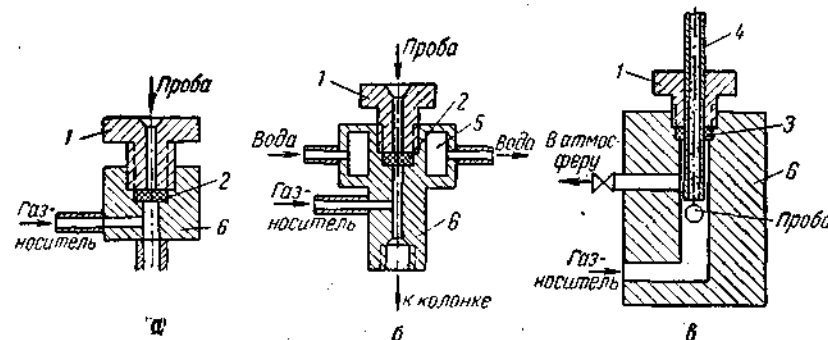


Рис. III,1. Ручные дозаторы: универсальный (а), с охлаждаемой мембраной (б) [1] и с делителем потока (в):

1 — крышка; 2 — мембрана; 3 — уплотнение; 4 — колонка; 5 — водяной радиатор; 6 — корпус.

При работе с капиллярной колонкой, когда проба должна быть очень небольшой, к дозатору присоединяют делитель потока [2], который позволяет сбрасывать значительную часть пробы (и газа-носителя) в атмосферу (рис. III,1в). Введение небольшого участка

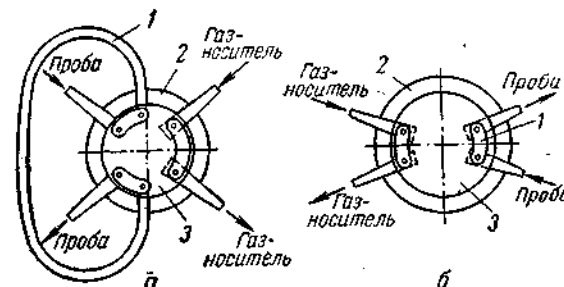


Рис. III,2. Краны: шестиходовой (а) и четырехходовой (б) с вращающейся шайбой:

1 — калиброванный объем; 2 — корпус; 3 — вращающаяся шайба.

колонки непосредственно в камеру дозатора позволяет значительно уменьшить мертвый объем последнего и предотвращает нежелательное размытие полосы. Соотношение между потоком, сбрасываемым в атмосферу, и потоком, поступающим в колонку, которое может достигать нескольких тысяч, регулируется вентилем тонкой регулировки [3].

Для ввода пробы через мембрану используют специальные микрошприцы, позволяющие отмерять объемы от долей микролитра до нескольких десятков микролитров.

Широко распространен метод ввода газообразных проб при помощи вращающейся шайбы и калиброванного объема. К дозаторам такого типа можно отнести обычные шести- или четырехходовые краны (рис. III,2). Вначале поток исследуемого газа (проба) проходит через калиброванный объем 1 и сбрасывается в атмосферу, в то время как газ-носитель поступает непосредственно в колонку. После поворота крана газ-носитель начинает проходить через калиброванный объем и выталкивает оставшуюся в нем пробу в колонку.

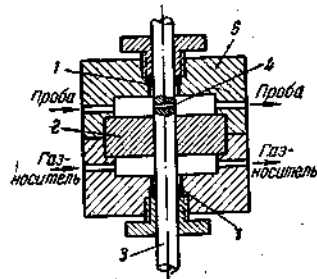


Рис. III,3. Дозатор с движущимся штоком [5]:

1 — тефлоновое уплотнение; 2 — уплотняющая перегородка; 3 — шток; 4 — дозирующее отверстие; 5 — корпус.

высверленным объемом 4, попадает в камеру для газа-носителя и выталкивается им в колонку. Одним из достоинств этого дозатора является хорошая воспроизводимость условий ввода пробы [5].

Твердый образец в дозатор легче всего ввести в виде раствора, однако существуют методы и непосредственного ввода. Так, Дубский и Янак [6] предложили использовать ампулу из сплава Вуда (температура плавления 60,5 °C), в которую запаивали исследуемый образец. При введении в дозатор ампула попадала на нагретую бронзовую сетку, расплавлялась, а испарившаяся проба проходила в колонку. Твердый образец можно ввести в дозатор, используя обычную металлическую иглу. В ушко иглы заливают расплавленную пробу, которая сразу затвердевает. Затем иглу вводят через мембрану в обогреваемый дозатор, проба расплавляется и переносится газом-носителем в колонку [7].

Существуют и другие методы ввода различных проб. Так, в некоторых случаях рекомендуется вводить в колонку жидкость, предварительно насыщенную парами анализируемых веществ (если при таком насыщении происходит концентрирование указанных веществ). Для расчета состава анализируемой смеси по полученной хроматографии необходимо учитывать соответствующие константы фазового равновесия для определяемых компонентов [8].

В промышленных хроматографах осуществляется автоматический ввод газообразных и жидких проб при помощи вращающейся шайбы или движущегося штока. Широко распространены также пневматические дозаторы мембранного типа.

Колонки и термостаты

Колонку той или иной формы обычно выбирают в соответствии с размерами термостата. Наиболее распространены U- и W-образные колонки, прямые отрезки, соединенные U-образными капиллярными переходами, спиральные трубки, а также колонки в виде плоских

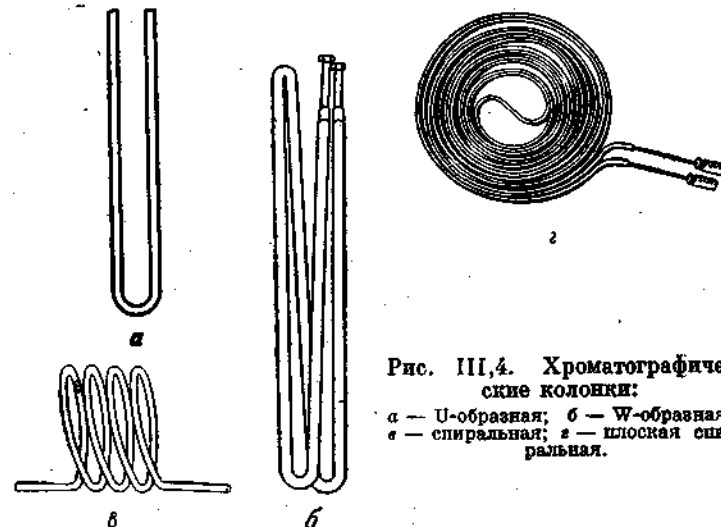


Рис. III,4. Хроматографические колонки:

а — U-образная; б — W-образная; в — спиральная; г — плоская спиральная.

спиралями (рис. III,4). Колонки чаще всего изготавливают из стекла, нержавеющей стали и меди. При использовании U-образных колонок для создания сорбционного слоя значительной длины несколько колонок (секций) собирают в виде блока с общей крышкой. Капиллярные колонки обычно сворачивают в спираль вокруг алюминиевого цилиндра.

Колонки помещают в термостаты, температуру в которых поддерживают с точностью до $\pm(0,05-0,5)$ °C. Обычно используют один из следующих методов термостатирования [9]: обогрев жидкостью, обогрев парами кипящей жидкости, воздушное термостатирование с принудительной циркуляцией воздуха, воздушное термостатирование без принудительной циркуляции воздуха, термостатирование по металлу (колонка непосредственно соприкасается с металлом, через который пропускают электрический ток). Для обогрева жидкостью используют обычный жидкостной термостат, снабженный контактным термометром. Дозатор монтируют непосредственно на крышке термостата. При обогреве парами кипящей жидкости колонку

помещают в сосуд, в который поступают пары из нагреваемого сосуда с кипящей жидкостью. Колонка нагревается парами жидкости, которая, конденсировавшись в обратном холодильнике, возвращается в нагреваемый сосуд [10]. Этот способ позволяет добиться весьма стабильного температурного режима колонки. Воздушное термостатирование с принудительной циркуляцией воздуха распространено наиболее широко. Колонку и дозатор в этом случае помещают в термостат с двойными стенками, между которыми расположен электронагреватель. Зазор между кожухами, а также внутреннее пространство термостата служат контуром циркуляции. Термостатом при воздушном термостатировании без принудительной циркуляции может служить обычный сушильный шкаф. Наконец, термостатирование по металлу заключается в том, что колонка надевается на металлический блок, внутри которого находится нагреватель.

Для регулирования температуры используют dilatометрический термометр, контактный термометр или термометр сопротивления. В последнем случае при температуре ниже заданной электрический сигнал поступает на двухпозиционный электронный регулятор, включающий систему обогрева.

Программирование температуры осуществляют любым из трех способов: изменение температуры циркулирующего воздуха, электронагрев колонки, прилагая непосредственно к концам колонки изменяющуюся во времени разность потенциалов.

Детекторы

Детектор хроматографа представляет собой прибор, позволяющий фиксировать какое-либо физико-химическое свойство бинарной смеси, определяемое ее составом. Таким образом, хроматографическая колонка является подготовительным устройством, превращающим сложную анализируемую систему в последовательность бинарных смесей газа-носителя с одним из анализируемых компонентов (если не рассматривать случаев неполного разделения). Поскольку концентрация компонентов, особенно плохо сорбирующихся, в элюате изменяется очень быстро, детектор должен обладать малой инерционностью. В противном случае легко летучие вещества, даже разделенные на колонке, могут регистрироваться в виде одного пика (если расстояние между максимумами меньше величины, характеризующей инерционность детектора).

При необходимости полного анализа смеси следует применять универсальный детектор, так как в процессе анализа через детектор могут проходить бинарные смеси газа-носителя с веществами самого различного строения. Для анализа сложных смесей наиболее удобны селективные детекторы*, имеющие повышенную чувствительность к веществам определенного класса; показания таких детекторов используются для проведения как качественного, так и количественного анализа.

* Как правило, в сочетании с универсальными.

Обычно концентрации анализируемых компонентов в элюате малы (особенно, если определяют примеси), поэтому детектор должен быть очень чувствителен. Поскольку показания детектора используют для количественных расчетов, желательна линейная зависимость показаний детектора от количества определяемого вещества. Детектор должен обеспечивать возможность непрерывной автоматической регистрации показаний в процессе анализа.

Можно без преувеличения сказать, что возможности хроматографа в основном определяются характеристиками используемого в нем детектора. Как справедливо указывают Жуховицкий и Туркельтауб [11], «история развития хроматографии в известной степени представляет собой историю развития детектора». Действительно, например, развитие капиллярной хроматографии, использующей очень малые пробы, было бы практически невозможно без создания малоинерционных высокочувствительных детекторов. Если при анализе на обычной насадочной колонке применяют детектор низкой чувствительности, то часто приходится увеличивать объем пробы, что ведет к перегрузке колонки и ухудшению степени разделения. При использовании же высокочувствительного детектора необходимость в больших пробах, а следовательно, и опасность перегрузки колонки отпадают.

В хроматографии используют интегральные и дифференциальные детекторы.

Интегральные детекторы. Детекторы этого типа непрерывно отмечают общее число разделяемых компонентов. Наиболее простым интегральным детектором является азотометр, изображенный на рис. III.5. Бюретку 4, снабженную ртутным затвором 3, заполняют раствором едкого кали. Двуокись углерода, являющаяся газом-носителем, проходит через патрубок и затвор 3 в бюретку и поглощается раствором щелочи. Если в элюате содержится вещество, не растворяющееся в щелочи, то оно барботирует через слой жидкости и собирается в верхней части бюретки. Уровни щелочи в уравнивательной склянке и в бюретке при замере должны быть одинаковы, тогда объем газа в бюретке (если не учитывать примесей в газе-носителе) будет соответствовать объему элюированных из колонки веществ при нормальном давлении.

Если непрерывно регистрировать положение уровня щелочи в процессе анализа, то полученная хроматограмма будет иметь вид,

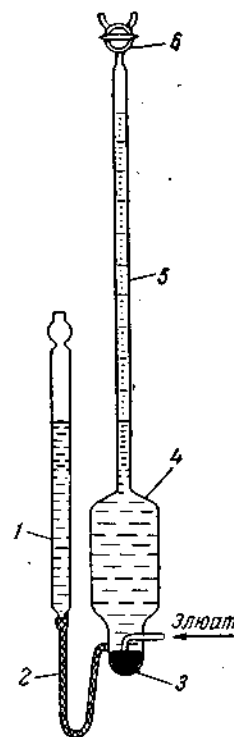


Рис. III.5. Азотометр: 1 — уравнивательная склянка; 2 — соединительная трубка; 3 — ртутный затвор; 4 — бюретка со щелочью; 5 — измерительная трубка со шкалой; 6 — кран.

показанный на рис. 1,96, а высота ступени будет мерой количества данного компонента. Можно обойтись и без непрерывной регистрации, измеряя количество компонента как разность уровней жидкости по делениям калиброванной бюретки.

Работа интегрального детектора может быть основана также на измерении [12] давления в камере, в которую поступает элюат после поглощения газа-носителя (CO_2), на определении [13] количества реактива, израсходованного при титровании элюата (при анализе веществ кислого или основного характера), и т. д.

Преимуществом интегральных детекторов перед детекторами других типов является их простота. Кроме того, как правило, сохраняется линейная зависимость показаний детектора от количества вещества. Существенным недостатком интегральных детекторов является низкая чувствительность и значительная инерционность. Поэтому в настоящее время их применяют крайне редко.

Дифференциальные детекторы. Дифференциальные детекторы подразделяются на концентрационные и потоковые. Сигнал концентрационного детектора зависит от мгновенной концентрации компонента в бинарной смеси с газом-носителем [14]. Если считать, что сигнал детектора ε_c пропорционален концентрации c , т. е.

$$\varepsilon_c = A_c c \quad (\text{III}, 1)$$

(где A_c — коэффициент пропорциональности, характеризующий чувствительность детектора), то количество q анализируемого компонента, элюируемого за промежуток времени $t_2 - t_1$ при постоянном V_α , составляет:

$$q = \frac{1}{A_c} \int_{t_1}^{t_2} \varepsilon_c V_\alpha dt = p \frac{V_\alpha}{A_c} Q \quad (\text{III}, 2)$$

где Q — площадь пика на хроматограмме; p — коэффициент пропорциональности между сигналом детектора и показанием регистратора.

Сигнал потокового детектора определяется числом молекул, достигших чувствительного элемента в данный момент. Если поток анализируемого компонента обозначить через J (в мг/с), то сигнал

$$\varepsilon_J = A_J J \quad (\text{III}, 3)$$

где A_J — коэффициент, постоянный при линейном характере детектирования; $J = cV_\alpha$.

Тогда, с учетом уравнения (III, 2), можно написать, что

$$q = \frac{1}{A_J} \int_{t_1}^{t_2} \varepsilon_J dt = p \frac{1}{A_J} Q \quad (\text{III}, 4)$$

Если при использовании концентрационного детектора от скорости газа-носителя зависит площадь пика и не зависит высота его (влияние инерционности не учитывается), то при использовании потокового детектора, наоборот, площадь пика остается постоян-

ной, а высота увеличивается с повышением скорости, поскольку при этом увеличивается поток данного компонента.

Оценивая чувствительность детекторов, обычно учитывают также характеристики системы регистрации. Так, для системы с концентрационным детектором чувствительность детектора S_c в мв·мл/мг составляет:

$$S_c = \frac{QV_\alpha}{B_1 B_2 q \cdot 60} \quad (\text{III}, 5)$$

где Q — площадь пика, см²; V_α — расход газа-носителя, мл/мин; B_1 — чувствительность регистратора, см/мв; B_2 — скорость движения диаграммной ленты, см/с; q — масса анализируемой пробы, мг.

Таким образом, величина S_c соответствует сигналу (в мв) при концентрации 1 мг/мл*.

Минимальная концентрация, которая может быть зафиксирована такой системой, определяется не только величиной S_c , но и уровнем шумов (в мв). Если считать, что минимальной определяемой концентрацией $c_{\text{мин}}$ (в мг/мл) должен соответствовать сигнал, в два раза превышающий сигнал m , вызванный флуктуациями, то

$$c_{\text{мин}} = \frac{2m}{S_c} \quad (\text{III}, 6)$$

Для системы с потоковым детектором [16] чувствительность (в мв·с/мг) и минимальный определяемый поток (в мг/с) равны:

$$S_J = \frac{Q}{B_1 B_2 q} \quad (\text{III}, 7)$$

$$J_{\text{мин}} = \frac{2m}{S_J} \quad (\text{III}, 8)$$

Инерционность детектора, как уже указывалось, является очень важной характеристикой; она влияет на четкость разделения пиков на хроматограмме. Инерционность зависит от степени дополнительного размытия зон компонентов в камере детектора и от инерционности чувствительного элемента. Так, при использовании катарометра нить его, расположенная параллельно направлению потока, может оказаться настолько длинной, что один конец ее будет соприкасаться с молекулами первого компонента, а другой (в тот же момент) — с молекулами второго компонента, вследствие чего разделение не будет зафиксировано. Кроме того, для перехода некоторого количества тепла от чувствительного элемента к определяемому веществу необходимо время. Поэтому очень узкая зона, движущаяся с большой скоростью, может быстро пройти через детектор, оставшись практически «не замеченной» им.

Характеристикой инерционности детектора является постоянная времени τ_0 , равная промежутку времени, прошедшему с момента

* Поскольку параметр S_c был впервые введен Портером с соавторами [15], часто вместо $S_c = n$ мв·мл/мг говорят: « n единиц по Портеру».

поступления пробы (с постоянной концентрацией) на вход детектора до момента получения сигнала, соответствующего 63,2% максимального значения его [17]. Разумеется, чем уже пик, тем сильнее форма кривой в координатах «сигнал детектора — время» отличается от формы кривой распределения концентраций в элюате. Было показано [18], что отношение $\tau_0/\tau_{0,5}$ (где $\tau_{0,5}$ — выраженная в единицах времени полуширина пика) не должно превышать 0,085. Тогда сигнал детектора, соответствующий максимальной концентрации, будет искажен не более чем на 1,5% (в сторону уменьшения), асимметрия пика не превысит 0,6%, а площадь пика практически не изменится.

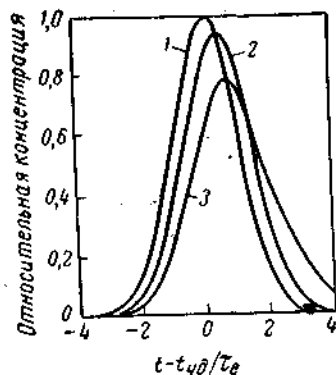


Рис. III,6. Зависимость формы пика от инерционности (τ_0/τ) детектора [11]:

1 — $\tau_0/\tau = 0$; 2 — $\tau_0/\tau = 0,4$; 3 — $\tau_0/\tau = 1,0$.

Влияние инерционности на форму пика при больших значениях τ_0/τ показана на рис. III,6 [11]. Интервал, в котором сохраняется линейная зависимость показаний детектора от концентрации или количества определяемого вещества, называется линейным динамическим диапазоном. Он характеризуется постоянством значений A_c или A_f и соответствует отношению максимальной концентрации (или скорости потока), вызывающей сигнал с 3%-ным отклонением от линейности, к минимальной определяемой концентрации [19].

При сравнении методик хроматографического анализа следует учитывать не только чувствительность детектора, но и вызываемое размытием зоны уменьшение концентрации сорбата по мере его движения вдоль колонки [20]. Поэтому величину сигнала регистратора, выраженную в мв, целесообразно отнести к концентрации определяемого компонента в пробе c_0 . Тогда чувствительность определения $S_{опр}$, выражаемая, как S_c , в мв·мл/мг, будет

$$S_{опр} = \frac{h}{B_1 \cdot c_0} \quad (III,9)$$

где h — высота пика, см B — чувствительность регистратора [см. уравнение (III,5)].

Для концентрационного детектора, так как $\omega_{0,5} = \mu_{0,5} V_{\alpha}/60B_2$ [см. уравнения (1,71)] и $Q = 1,065h\mu_{0,5}$

$$\frac{S_{опр}}{S_c} = \frac{V_{пр}}{1,065\omega_{0,5}} \quad (III,10)$$

Для потокового детектора

$$\frac{S_{опр}}{S_f} = \frac{V_{пр}}{1,065\omega_{0,5}} \frac{V_{\alpha}}{60} \quad (III,11)$$

откуда следует, в частности, что для получения одинаковой чувствительности по всем анализируемым компонентам целесообразно программирование расхода газа-носителя (так как ширина пика ω практически линейно растет с временем удерживания).

Катарометр. Наиболее распространенным детектором дифференциального типа является катарометр, принцип работы которого основан на изменении электрического сопротивления проводника в зависимости от теплопроводности окружающей среды (элюата). Катарометр надежен в работе и прост в изготовлении. На рис. III,7 показана одна из схем катарометра (мостовая). Сопротивления (два или четыре), расположенные в соответствующих камерах (ячейках), являются активными плечами измерительного моста, на который подается постоянное напряжение (6–12 в). Активными плечами (элементами) измерительного моста могут служить платиновые, вольфрамовые или никелевые нити диаметром 5 мкм и более, а также полупроводниковые сопротивления — термисторы. Поскольку чувствительность катарометра в значительной степени зависит от общего сопротивления и чувствительности элемента (чем больше сопротивление, тем выше чувствительность), часто применяют не натянутые нити, а спирали или биспирали.

Через одну камеру (рабочую) катарометра проходит элюат, через другую (сравнительную) — чистый газ-носитель. Поскольку плечи находятся под напряжением и, следовательно, нагреты и от них происходит интенсивная теплоотдача к газу, температура плеч (а следовательно, и сопротивление их) зависит от природы газа. Если через обе камеры катарометра проходит газ одинакового состава, то выходной сигнал моста равен нулю. При изменении состава одного из потоков характер теплоотдачи к нему меняется, следовательно, изменяется температура соответствующего плеча, а значит, и его сопротивление. В результате электрическое равновесие нарушается, и между точками a и b (см. рис. III,7) возникает разность потенциалов, уже не компенсирующаяся дополнительным переменным сопротивлением R . Эта разность и регистрируется в виде сигнала детектора.

При использовании газа-носителя с высокой теплопроводностью, например водорода или гелия, температура сопротивления снижается, в связи с чем можно увеличить ток накала, т. е. повысить чувствительность детектора. Кроме того, в случае применения в качестве газа-носителя водорода или гелия чувствительность выше ($S_c \approx 10^3$ единиц по Портеру), чем при использовании других газов, так как теплопроводность компонентов разделяемой смеси, как правило, меньше теплопроводности водорода и гелия. При этом линейный динамический диапазон достаточно велик. Если работают с азотом, теплопроводность которого близка к теплопроводности большинства органических соединений, изменение теплопроводности элюата с изменением концентрации определяемого компонента существенно меньше. Сигнал при работе с азотом зависит от большего числа факторов (скорости газа, температуры и т. д.), чем при работе

с водородом или гелием, поэтому калибровка в широких пределах сопряжена со значительными трудностями. Иногда при изменении одного из факторов, особенно в случае анализа углеводородов C_2 , наблюдается даже инверсия пиков, хотя чаще всего эти пики расположены по ту же сторону от нулевой линии, что и пики более тяжелых веществ*.

Поскольку теплопроводности анализируемых веществ различны, сигналы с от различных компонентов неодинаковы. В связи с этим при количественных расчетах необходимо вводить поправки к площадям пиков. Разумеется, при использовании азота эти коэффициенты будут заметнее различаться, чем при использовании более

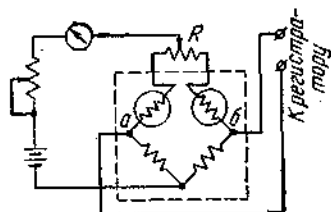


Рис. III.7. Схема измерительного моста катарометра.

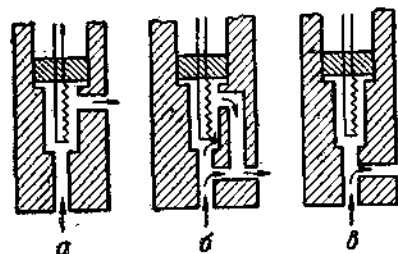


Рис. III.8. Схемы ячеек катарометров: а — проточная; б — полудиффузионная; в — диффузионная.

легких газов-носителей. В зависимости от соотношения теплопроводностей газа-носителя и определяемого вещества пик последнего может быть по ту или другую сторону от нулевой линии. Так, при работе с гелием обратные пики дает водород, теплопроводность которого больше теплопроводности гелия, при работе с азотом — водород, гелий, метан и т. д.

Ячейки катарометров бывают проточными, полудиффузионными или диффузионными. В проточной ячейке (рис. III.8 а) весь газовый поток соприкасается с чувствительным элементом; в диффузионной (рис. III.8 в) — проходит мимо, а газовая смесь диффундирует к чувствительному элементу через специальный канал. Полудиффузионная ячейка (рис. III.8 б) является промежуточной между проточной и диффузионной. Каждый из соответствующих катарометров имеет свои преимущества и недостатки. Так, катарометр с проточной ячейкой характеризуется большей чувствительностью и меньшей инерционностью, чем катарометр с диффузионной ячейкой, зато последний практически нечувствителен к колебаниям расхода газа-носителя.

Обычные катарометры непригодны для работы с капиллярными колонками и насадочными колонками малого диаметра; это объяс-

няется не низкой чувствительностью, а значительной их инерционностью. Основное требование к катарометру при работе с колонками малого диаметра заключается в возможности фиксации узких полос*.

Для повышения чувствительности и упрощения калибровки катарометров между колонкой и детектором часто устанавливают конверсионный аппарат, осуществляющий конверсию элюируемых органических соединений до двуокиси углерода, водорода или метана. Аппарат для конверсии до CO_2 (комбустер) представляет собой трубчатую электрическую печь, в которую помещена трубка с катализатором (окисью меди). Температура трубки должна быть $750-800^\circ C$, чтобы разделяемые соединения могли окислиться до двуокиси углерода и воды. Вода удаляется в осушителе, а двуокись углерода с потоком газа-носителя (азота) поступает в катарометр [21]. Повышение чувствительности детектора достигается благодаря тому, что одна молекула разделяемого вещества превращается в несколько (в зависимости от числа углеродных атомов) молекул двуокиси углерода. Таким образом, сигнал катарометра становится пропорциональным не только количеству вещества, но и числу атомов углерода в молекуле и не зависит от теплопроводности исследуемого вещества.

При конверсии до водорода [22] (газ-носитель — азот) в трубку кроме окиси меди помещают восстановленное железо, позволяющее разложить воду на водород и кислород. Двуокись углерода поглощается в дополнительной трубке с аскаритом. Повышение чувствительности в этом случае еще значительнее вследствие большой разницы в теплопроводностях азота и водорода. При этом сигнал детектора пропорционален числу атомов водорода в молекуле вещества. Наконец, используя в качестве газа-носителя водород и заполняя трубку никелевым катализатором, можно осуществить гидрирование элюата до метана с регистрацией последнего [23].

Недостатком конверсионных методов является увеличение мертвого объема между колонкой и детектором, что влечет к дополнительному размытию полос.

Термохимический детектор является промежуточным между концентрационным и потоковым; как концентрационный он работает лишь при сравнительно высоких скоростях потока. Принцип действия термохимического детектора основан на измерении теплового эффекта каталитического сжигания элюата (газ-носитель — воздух) на поверхности платиновой нити. Поскольку тепловой эффект сгорания достаточно велик, термохимический детектор чувствительнее катарометра. Однако из-за постепенного уменьшения каталитической активности платиновых нитей приходится часто калибровать и периодически заменять чувствительные элементы. Серьезным

* Одной из причин инверсии пиков является нелинейная зависимость теплопроводности элюата от концентрации в нем анализируемого вещества.

* Количество пробы для колонок различного диаметра практически пропорционально сечению, поэтому концентрация компонента в элюате от сечения почти не зависит.

недостатком термохимического детектора является применимость его только для анализа горючих веществ.

Плотномер принадлежит к числу концентрационных детекторов. Его можно использовать не только для обычных анализов, но и для

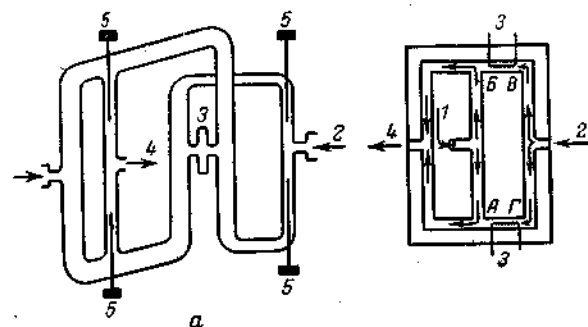


Рис. III,9. Схемы плотномеров [24, 26]:

1 — элюат; 2 — сравнительный газ; 3 — датчик термоанемометра; 4 — выход газа; 5 — регулятор расхода.

определения молекулярного веса вещества (см. гл. X). Чувствительным элементом плотмера является термоанемометр, включающий

термоэлемент (две медные и одна константановая проволоки с двумя спаями между ними). Если потоки 1 и 2 (рис. III,9 а), поступающие в детектор, имеют одинаковый состав и скорость их одинакова, будет одинакова и температура обоих спаев. Если же плотности потоков (элюата и чистого газа-носителя) различны, то нарушится температурное равновесие спаев и возникнет электрический сигнал, пропорциональный разности плотностей потоков [24].

Другой, более простой вариант плотмера [25, 26] изображен на рис. III,9 б. Здесь количество газа, проходящего через каналы АГ и БВ, также пропорционально разности плотностей элюата и чистого газа-носителя. Эти потоки вызывают электрический сигнал датчиков термоанемометра.

Одним из достоинств плотмера является простота количественных расчетов по полученным хроматограммам (см.

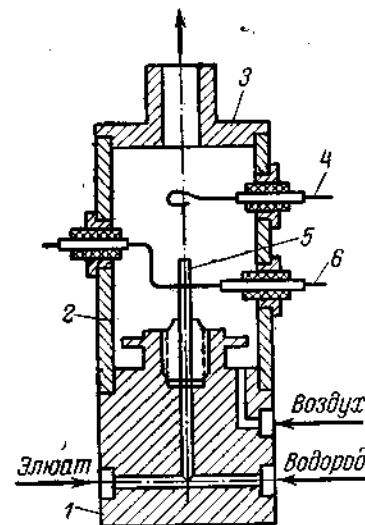


Рис. III,10. Пламенно-ионизационный детектор:

1 — корпус; 2 — стакан; 3 — крышка; 4 — коллекторный электрод; 5 — горелка; 6 — поляризирующий электрод.

гл. V и X). Однако по чувствительности плотномер, как и катарометр, значительно уступает детекторам ионизационного типа (см. табл. 7 Приложения 7).

Пламенный детектор. Принцип работы пламенного детектора заключается в измерении температуры пламени термопарой [27]. Газом-носителем могут быть водород или азот. Если газ-носитель — азот, то в поток элюата перед горелкой наряду с воздухом добавляют водород. Пламенный детектор является потоковым; он обладает более высокой по сравнению с катарометром чувствительностью и малой инерционностью. Такой детектор можно применять без усилителя, так как сигнал достигает нескольких десятков милливольт. Недостатком пламенного детектора является то, что его можно использовать только для анализа горючих веществ. Поскольку сигнал пламенного детектора определяется теплотой сгорания вещества, количественные расчеты состава разделяемых смесей не представляют труда.

Пламенно-ионизационный детектор. Как известно, газы при обычных условиях не проводят ток. Если же под воздействием, например, пламени или радиоактивного излучения в газе образуются ионы, радикалы или свободные электроны, то даже при очень небольшой концентрации этих частиц газы становятся проводниками электрического тока. На этом и основано действие пламенно-ионизационного детектора [28]. Схема одного из пламенно-ионизационных детекторов приведена на рис. III,10. Элюат смешивают с водородом и подают к соплу горелки 5 (к горелке поступает также очищенный воздух). Горение происходит между двумя электродами (иногда одним из них может служить сопло горелки). На электроды подается напряжение 90—300 В. Под действием этого напряжения движение ионов упорядочивается, возникает ионный ток, который через усилитель попадает к регистратору.

В качестве газа-носителя можно использовать водород, азот, гелий, аргон и т. д. Воздух применять не рекомендуется, поскольку возникают неблагоприятные условия для горения, вызывающие понижение чувствительности детектора.

Чувствительность детектора в значительной степени определяется соотношением между количествами подаваемых в горелку водорода и воздуха, а также расстоянием между электродами. Оптимальные значения этих параметров зависят от конструктивных особенностей горелки и обычно подбираются эмпирически.

Важной характеристикой пламенно-ионизационного, а также других ионизационных детекторов является эффективность ионизации, т. е. отношение суммарного заряда ионов, полученных при сжигании 1 моль компонента, к заряду, который получился бы при полной ионизации этого количества компонента [19]. Для пламенно-ионизационного детектора эффективность ионизации невелика, обычно порядка 10^{-5} . Соответствующий ток составляет примерно 10^{-7} — 10^{-8} А. Но так как фоновый ток (ток ионизации при наличии в элюате только чистого водорода) равен 10^{-11} — 10^{-12} А, а флуктуации вообще ничтожны (10^{-13} — 10^{-14} А), то чувствительность прибора очень высока. Линейный динамический диапазон достигает 10^6 (для новых моделей 10^8).

Пламенно-ионизационный детектор относится к числу потоковых. Его сигнал прямо пропорционален скорости газа-носителя, а произведение сигнала на ширину зоны (в мВ·мл) остается практически неизменным. Достоинства пламенно-ионизационного детектора способствуют его широкому применению при работе как с насадочными, так и с капиллярными колонками.

Недостатком пламенно-ионизационного детектора является то, что его можно использовать, как правило, только для анализа горючих веществ. Кроме того, он не реагирует на присутствие муравьиной кислоты*.

Вследствие высокой чувствительности детектор отмечает присутствие в элюате очень малых количеств неподвижной фазы (увеличивается фоновый ток). В связи с этим выбор фаз при работе

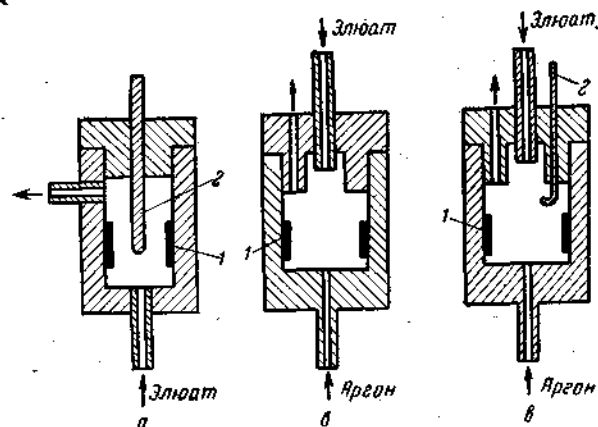


Рис. III.11. Ионизационные детекторы [19]: непосредственной ионизации (а), микроаргоновый (б) и аргоновый триодный (в): 1 — источник радиоактивного излучения; 2 — электрод.

с высокочувствительными детекторами более ограничен, чем при работе, например, с катарометром.

При работе с пламенно-ионизационным детектором необходимо особенно тщательно очищать газ-носитель от примесей, которые также могут вызвать усиление фона (на пути газа-носителя следует устанавливать фильтры с молекулярными ситами или другими сильными адсорбентами).

В ряде случаев для компенсации фона используют детектор с двумя горелками.

Термоионный детектор [31, 32] (модификация пламенно-ионизационного детектора) характеризуется повышенной чувствительностью к фосфор-, азот- и галогенсодержащим соединениям (в 10^3 —

* Имеется специальная методика определения легких газов [29] и воды [30] с использованием пламенно-ионизационного детектора.

10^6 раз выше, чем к углеводородам). Конструкция такого детектора отличается тем, что на конце кварцевой горелки располагается небольшой наконечник из соли щелочного или щелочноземельного металла, который и обеспечивает селективность по отношению к фосфору, азоту и галогенам.

Ионизационные детекторы отличаются от пламенно-ионизационных тем, что ионы в них образуются не в результате сжигания смеси, а под действием на нее радиоактивного излучения, источниками которого служат обычно ^3H и ^{63}Ni , а также ^{90}Sr , ^{147}Pr , ^{85}Kr , RaD (β -излучение) и ^{226}Ra (α -излучение). Для безопасности источники помещают в специальные контейнеры.

Простейшим из ионизационных детекторов является детектор непосредственной ионизации, или детектор поперечного сечения ионизации (рис. III.11 а). Под действием радиоактивного излучения в ионизационной камере образуются ионы, число которых зависит от концентрации вещества в элюате и поперечного сечения ионизации, являющегося молекулярной характеристикой. Поскольку поперечные сечения ионизации легких газов, применяемых в качестве газов-носителей, весьма малы, сигнал детектора пропорционален концентрации анализируемых веществ. Чтобы упорядочить движение ионов и заставить их двигаться с определенной скоростью, к ионизационной камере прикладывают напряжение от 300 до 1000 В (электродами могут служить и патрубки).

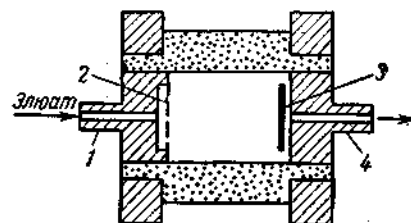


Рис. III.12. Электрозахватный детектор [19]:

1 — анод; 2 — диффузор; 3 — источник радиоактивного излучения; 4 — катод.

Детектор непосредственной ионизации обладает низкой по сравнению с другими ионизационными детекторами чувствительностью и используется поэтому лишь при высоких концентрациях определяемых компонентов. Однако, работая с таким детектором, можно применять любой газ-носитель и анализировать самые различные вещества [19].

Гораздо большее распространение получил аргоновый ионизационный детектор (в качестве газа-носителя используют аргон). β -Лучи возбуждают атомы аргона и переводят их в метастабильное состояние. Возбужденные атомы, в свою очередь, ионизируют молекулы веществ, энергия ионизации которых ниже энергии атомов аргона в метастабильном состоянии (11,7 эВ). Схема аргонового детектора аналогична схеме, приведенной на рис. III.11 а. Объем ячейки довольно велик и составляет 3—8 мл (эффективный объем ионизации существенно меньше). Напряжение, подаваемое на электроды, можно изменять от 750 до 2000 В с соответствующим повышением чувствительности.

Для уменьшения эффективного объема ионизации (до 10^{-3} мл) в камеру аргонового детектора вводят так называемый очищенный газ (чистый аргон), расход которого должен быть существенно больше расхода элюата. Такой детектор называют микроаргоновым (рис. III,11б). Он является потоковым, в то время как обычный аргоновый детектор (макроаргоновый) относится к детекторам промежуточного типа.

Чтобы уменьшить фоновый ток, в ионизационную камеру вводят третий электрод (см. рис. III,11в). На нем собираются ионы, образовавшиеся в результате взаимодействия метастабильных атомов аргона с молекулами разделяемых веществ, и не попадают ионы, образовавшиеся при ионизации аргона и обуславливающие фоновый ток. Такой детектор называют аргоновым триодным.

Одним из недостатков аргоновых ионизационных детекторов является «перегрузка» при сравнительно высоких концентрациях компонентов в элюате. Поскольку возбужденные атомы аргона не в состоянии ионизировать все молекулы компонента, происходит «срыв» ионизации и появление на хроматограмме двух или более пиков одного и того же вещества. При частичной перегрузке сигнал, соответствующий максимуму концентрации, не является линейной функцией последней, т. е. линейный динамический диапазон аргонового детектора не распространяется на область высоких концентраций.

Обычно скорость электронов, движущихся к аноду ионизационной камеры, составляет около 10^5 см/с. При уменьшении ускоряющего напряжения до 10–100 В скорость электронов снижается и молекулы некоторых соединений, обладающих достаточным сродством к электрону (например, галогеносодержащих соединений), захватывают такие медленные электроны, в результате чего образуются отрицательные молекулярные ионы. При этом ток ионизации, естественно, снижается и на хроматограмме появляется отрицательный пик. Детектор, принцип работы которого основан на захвате электронов, называется *электронозахватным* (рис. III,12). Такой детектор весьма удобен для качественного анализа вследствие высокой чувствительности его к соединениям, содержащим галогены, азот, свинец и некоторые другие элементы. Поэтому его рекомендуют использовать для идентификации некоторых классов соединений, а при необходимости количественных определений применять параллельно какой-либо другой детектор. На рис. III,13 приведены хроматограммы, полученные при разделении смеси циклогексана и галогеносодержащих веществ с использованием двух параллельных детекторов [19].

В качестве газа-носителя при работе с электронозахватным детектором рекомендуется применять азот или водород. Использование аргона нежелательно, так как возбужденные атомы его могут вызывать побочные процессы.

С помощью описанных ионизационных детекторов не удается определить концентрацию проходящих через детектор постоянных

газов. Для анализа их применяют специальные детекторы, например *детектор косвенной электронной подвижности*. Конструкция его аналогична конструкции обычного аргонового детектора, но в качестве газа-носителя используют аргон или гелий с добавкой (порядка 10^{-2} – $10^{-6}\%$) пропана, этилена или ацетилена [19, 33, 34]. При ускоряющем напряжении 750–1250 В метастабильные атомы газа-носителя ионизируют молекулы примеси, однако присутствующий в элюате постоянный газ поглощает часть энергии и уменьшает число метастабильных атомов аргона или гелия, а, следовательно, степень ионизации примеси и ионный ток.

В аналогичном детекторе несколько иной конструкции в качестве газа-носителя используют гелий или неон. Поскольку в этих газах всегда присутствуют примеси, они ионизируются, а так как потенциал возбуждения атомов гелия и неона очень велик, постоянные газы, находящиеся в элюате даже в небольших количествах, резко уменьшают степень возбуждения атомов газа-носителя. Если же в качестве газа-носителя использовать весьма чистый гелий или неон [34, 35], например чистотой 99,999%, то механизм ионизации будет аналогичен механизму ионизации в обычном аргоновом детекторе.

Для детектирования постоянных газов применяют также *метод непосредственной электронной подвижности*, заключающийся в подаче к аноду коротких импульсов. Используется камера такой же конструкции, что и в электронозахватном детекторе, с той лишь разницей, что газ-носитель (аргон) поступает через патрубок, служащий катодом (см. рис. III,12). Число свободных электронов, достигающих анода, прямопропорционально количеству определяемого вещества в элюате [19].

В ионизационных детекторах других типов ионизация происходит под действием тлеющего разряда при низком давлении [36], коронного разряда [37] и т. д.

Из детекторов, принцип действия которых описан на других эффектах, отметим *эмиссионный детектор* [38]: чувствительность его к ароматическим и ряду других соединений значительно выше, чем к алифатическим. Этот детектор можно использовать для качественного анализа. Основные характеристики наиболее распространенных

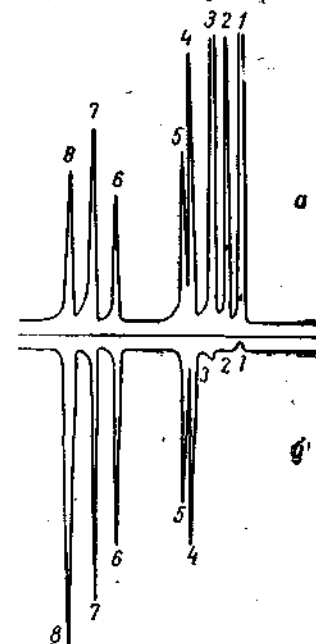


Рис. III,13. Количественная (а) и качественная (б) хроматограммы, полученные при параллельной работе аргонового и электронозахватного детекторов [19]: 1 — циклогексан; 2 — фторбензол; 3 — хлорбензол; 4 — м- и п-дихлорбензолы; 5 — о-дихлорбензол; 6 — 1,3,5-трихлорбензол; 7 — 1,2,4-трихлорбензол; 8 — 1,2,3-трихлорбензол.

детекторов приведены в табл. 7, 8 *Приложения*. Более подробные данные о детекторах различных типов приведены в литературе [39].

Система регистрации

Электрический сигнал детектора непосредственно или через систему усиления поступает на регистрирующий прибор. Усилители необходимы при использовании детекторов ионизационного типа, поскольку сигнал от них, как правило, меньше порога чувствительности обычных систем регистрации.

В хроматографах используют усилители двух типов: усилители постоянного тока и усилители переменного тока. В последних для преобразования входного сигнала в переменный ток можно использовать либо контактные вибропреобразователи, либо динамические конденсаторы. Переменный ток из усилителя попадает в систему синхронного выпрямления и вновь преобразуется в постоянный. Инерционность усилителей постоянного тока составляет сотые или тысячные доли секунды и не отражается на хроматограмме. В усилителях переменного тока уменьшение инерционности ограничивается полосой собственных частот (инерционность составляет около 0,1 с).

Ток, поступающий на усилитель, обычно равен 10^{-8} — 10^{-10} А его усиливают настолько, чтобы сигнал был равен нескольким милливольтам.

Для регистрации сигнала в большинстве случаев используют самопишущие потенциометры (милливольтметры).

Инерционность регистраторов обусловлена, главным образом, временем пробега шкалы кареткой пера. Для приборов типа ЭПП это время составляет 1 или 2,5 с, для некоторых образцов самопишущих потенциометров оно уменьшается до 0,25 с.

Имеются самопишущие приборы с двумя системами регистрации, что позволяет одновременно записывать две хроматограммы, например количественную от пламенно-ионизационного детектора и качественную от электрозахватного или термийонного. Перо регистратора записывает на движущейся диаграммной ленте сигнал в интервалах от 0 до 1; от 0 до 2,5; от 0 до 5 или от 0 до 10 мВ (наиболее чувствительные регистраторы имеют шкалу 0—0,1 мВ).

Если пик какого-либо компонента выходит за пределы шкалы регистрирующего прибора, пользуются делителем напряжений (аттенуатором), позволяющим ослабить сигнал в необходимое число раз. Разумеется, при количественных расчетах следует учитывать масштаб, в котором записан тот или иной пик. Для определения ширины пика с необходимой точностью можно изменять скорость движения диаграммной ленты.

Отклонения пера регистратора при записи нулевой линии обусловлены как флуктуациями фонового тока, так и собственными шумами измерительной схемы и регистратора. Их максимальная амплитуда не должна превышать половины амплитуды сигнала, соответ-

ствующего минимальной определяемой концентрации (или потоку). Обычно флуктуации не превышают 0,5% от верхнего предела измерения (в режиме наибольшей чувствительности прибора).

Хроматограммы можно записывать не только в виде пиков, но и в виде штрихов. Диаграммная лента движется при записи нулевой линии и останавливается при регистрации компонента. В этом случае каждому компоненту соответствует не пик, а отрезок прямой, длина которого равна высоте пика. Такой метод применим лишь

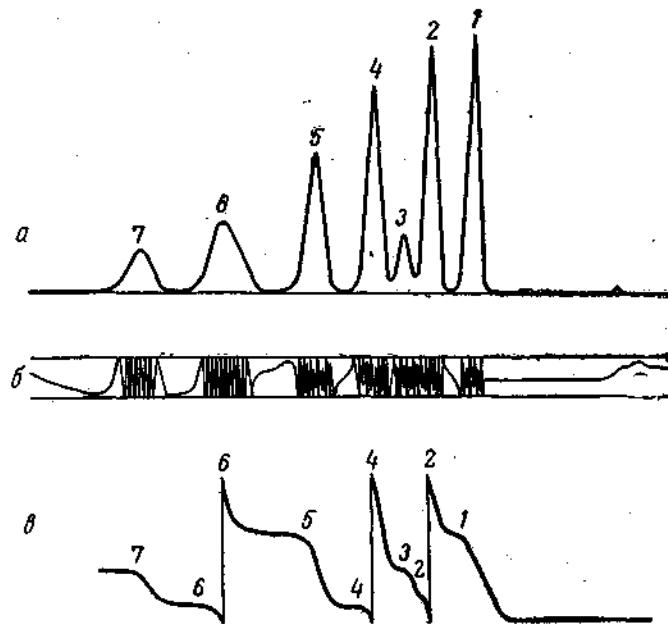


Рис. III, 14. Хроматограмма (а) и интегралы (б, в) смеси:
1 — фенол; 2 — о-крезол; 3 — 2,6-ксиленол; 4 — п- и м-крезолы; 5 — 2,4- и 2,5-ксиленолы;
6 — 2,3- и 3,5-ксиленолы; 7 — 3,4-ксиленол.

при полном разделении компонентов (зоны компонентов отделены одна от другой некоторым количеством чистого газа-носителя), когда расчет ведут по высотам пиков.

Если скорость анализа очень велика и инерционность порядка 0,25—1 с вносит существенные искажения в получаемые результаты, то применяют осциллографическую регистрацию [40, 41]. Инерционность при этом снижается до 0,01 с. Применяют также запись на магнитной ленте [42].

Для определения площадей пиков используют интеграторы различных типов: механические, электромеханические и электронные. Площадь может быть записана в виде сигнала непосредственно на диаграммной ленте параллельно обычной хроматограмме (рис. III, 14) или указана числовым указателем. Площадь пика определяется

числом штрихов (рис. III,14 б) или разностью уровней горизонтальных линий (рис. III,14 в) *.

К хроматографу (или к группе хроматографов) может быть подключено специальное счетно-решающее устройство, при помощи которого рассчитывают концентрации компонентов в смеси по площадям или высотам пиков с автоматическим введением поправок на чувствительность детектора. Имеются сведения [43] о системе, позволяющей провести автоматическую обработку данных, получаемых от 40 хроматографов.

Устройства для измерения и регулирования расхода газа

Давление газа-носителя устанавливают редуктором, а измеряют манометром. Расход газа-носителя измеряют ротаметром

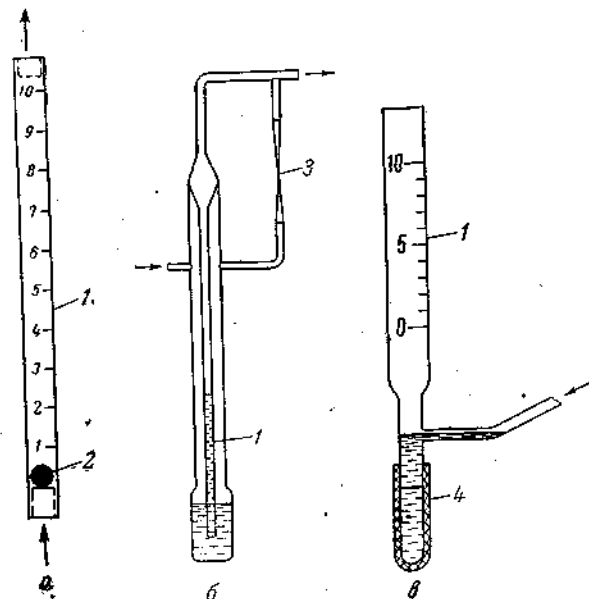


Рис. III,15. Расходомеры — ротаметр (а); реометр (б); мыльнопленочный расходомер (в):

1 — калиброванная измерительная трубка; 2 — поплавок; 3 — капилляр; 4 — резиновая груша.

(рис. III,15 а), установленным на входе в колонку. Для более точного измерения расхода на выходе из колонки устанавливают жидкостной реометр (рис. III,15 б) или мыльно-пленочный расходомер (рис. III,15 в). Принцип действия реометра основан на измере-

* Вертикальные отрезки указывают на то, что суммарная площадь пиков превышает диапазон измерения, в связи с чем перо возвращается к нулевой линии.

нии перепада давлений в капилляре 3, пропорционального расходу газа. По уровню жидкости в измерительной трубке 1 определяют расход газа. Реометр предварительно калибруют, причем калибровка справедлива лишь для определенного газа. При замене одного газа другим калибровку необходимо повторить или ввести поправку на вязкость нового газа.

Мыльно-пленочный расходомер представляет собой калиброванную трубку 1 (вместо трубки можно использовать калиброванные бюретки и микропипетки), соединенную с тройником, через один конец которого поступает газ, а на другой надета небольшая резиновая груша 4, заполненная мыльным раствором. При легком нажатии на грушу уровень мыльного раствора повышается и часть его увлекается разом в виде пленки. При прохождении этой пленки через нулевое деление трубки 1 включают секундомер и отмечают время прохождения пленкой определенного объема трубки.

При использовании жидкостных расходомеров расход газа V_x определяется с учетом поправки на давление пара жидкости, находящейся в расходомере [см. уравнение (I,30)].

Некоторые хроматографические приборы

Первое сообщение о стандартном приборе «адсорбционном фракционаторе» Тернера—Баррелла появилось в 1943 г. (этот прибор нашел применение для контроля производства синтетического каучука) [44]. Следующая модель («Фрактон») была выпущена фирмой «Burrell Corp.» лишь в 1954 г. Серийное производство лабораторных хроматографов началось в 1955 г., когда несколько американских фирм («Burrell Corp.», «Perkin-Elmer Corp.», «Podbielniak», «Resco», «Fisher Sci.», «Shell») практически одновременно выпустили образцы приборов для элюционной газовой хроматографии. Прибор для разделения в вакууме был разработан английской фирмой «Griffin a. George Ltd».

Первый отечественный газовый хроматограф ХТ-2М конструкции КБ АТ и ВНИГНИ выпущен в 1958 г. Его основным достоинством является возможность программирования температуры, что позволяет анализировать смеси как газообразных, так и жидких углеводородов. Через некоторое время появился хроматограф ХЛ-2 (конструкции СКБ АНН и ВНИИП) с интегральным детектором (азотометром), предназначенный для анализа смесей газообразных углеводородов.

С 1958 г. начинают выпускать хроматографы с высокочувствительными детекторами ионизационного типа и капиллярными колонками. Удачной моделью высокочувствительного прибора оказался аргонный хроматограф фирмы «W. G. Pye a. Co. Ltd» (Великобритания) с β -ионизационным детектором и короткой насадочной колонкой. Этот прибор отличается простотой и удобством эксплуатации.

В комплекте с хроматографами стали поставлять детекторы различных типов и всевозможные дополнительные устройства: охлаждаемую ловушку для выделения из элюата определенных компонентов пробы, пиролизическую ячейку для анализа нелетучих веществ, приставку для определения углеродного скелета молекул, содержащих гетероатомы, приставку для концентрирования примесей, микрореактор для изучения каталитических процессов, генератор водорода, счетчики радиоактивности для детектирования радиоактивных компонентов пробы и др. Предусмотрено также программирование температуры. Современный хроматограф отличается блочностью конструкции, широким набором детекторов, включая селективные, а также полной автоматизацией процесса анализа, включая идентификацию и количественную обработку результатов с помощью вычислительной техники.

Разработкой и выпуском хроматографической аппаратуры в настоящее время занимаются сотни фирм в США, Японии, Великобритании, Франции, Голландии, ФРГ, ЧССР и т. д. Разработкой новых отечественных хроматографов занимаются несколько научно-исследовательских институтов и конструкторских бюро (см. табл. 9 *Приложения*). Серийное производство налажено на заводе «Моснефтекип», в Дзержинском филиале ОКБА и на Выпускном заводе газоанализаторов.

В настоящем разделе не представляется возможным дать даже краткое описание всех моделей хроматографов, поскольку их насчитывается несколько сотен. Рассмотрим подробно конструкции лишь наиболее распространенных приборов.

Хроматографы «Цвет-100». Хроматографы серии «Цвет-100», разработанные и выпускаемые Дзержинским филиалом ОКБА, предназначены для анализа органических и неорганических веществ с температурой кипения до 450 °C. Прибор, в зависимости от модели, включает от 9 до 20 блоков, к числу которых относятся блоки детекторов (6 видов), термостаты колонок и детекторов, устройство для программирования температуры, блоки подготовки газов, автоматический электронный потенциометр КСП-4 с диапазоном измерения от 0 до 10 мВ и от 0 до 2 мВ. Колонки термостатированы в пределах от 50 до 400 °C, в тех же пределах осуществляется линейное программирование температуры. Максимальная температура испарителя 450 °C. Согласно паспортным данным, минимальный определяемый поток (пороговая чувствительность) для пламенно-ионизационного детектора по пропану составляет $2,5 \cdot 10^{-8}$ мг/с, для термоионного детектора по метафосу $5 \cdot 10^{-9}$ мг/с, для детектора постоянной скорости рекомбинации (модификация электронозахватного детектора) по γ -гексахлорциклогексану $5 \cdot 10^{-10}$ мг/с [см. уравнение (III,8)]. Минимальная определяемая концентрация для катарометра по пропану равна $2 \cdot 10^{-5}$ мг/см³ в случае газа-носителя гелия и $2 \cdot 10^{-4}$ мг/см³ в случае азота, последняя цифра характеризует также пороговую чувствительность плотнoмера при работе с азотом [см. уравнение (III,6)].

Газообразные пробы вводят краном с движущимся штоком, жидкие пробы — стеклянным микрошприцем. Имеется также дозатор твердых проб.

Возможна работа с насадочными (обычными и малого диаметра) и капиллярными колонками. Прибор выпускается в 20 модификациях (от 101 до 120), каждая из которых представляет собой определенную комбинацию блоков. Наиболее универсальной является модель 110. В комплект прибора могут быть включены пиролизическая приставка для анализа нелетучих веществ и устройство для низкотемпературного концентрирования микропримесей.

Хроматографы ХЛМ-8МД. Эти приборы (модели 1—7) разработаны СКБ ГХ и выпускаются заводом «Моснефтекип», они также имеют блочную конструкцию и могут включать катарометр, пламенно-ионизационный детектор и устройство для программирования температуры. Возможна работа с насадочными (внутренним диаметром 3 мм) и капиллярными колонками при температуре до 300 °C (температура испарителя — до 350 °C). Пороговая чувствительность по пропану для пламенно-ионизационного детектора составляет $2,5 \cdot 10^{-8}$ мг/с, для катарометра (газ-носитель гелий) $2 \cdot 10^{-5}$ мг/см³. Различные модели серии «Газохром» наряду с катарометрами могут включать детекторы термоионный (пороговая чувствительность по метафосу $5 \cdot 10^{-9}$ мг/с) и электронозахватный (пороговая чувствительность по γ -гексахлорциклогексану $5 \cdot 10^{-9}$ мг/с). Такие модели имеют специальное назначение для анализа хлор- и фосфорорганических пестицидов.

Хроматограф «Хром-4» выпускается чехословацкой фирмой «Laboratorni Pístroje». Термостат этого прибора может работать при температурах от комнатной до 400 °C, причем регулирование производится с точностью до $\pm 0,2$ °C. В термостате расположены две параллельно работающие колонки, соединенные с камерами дифференциального пламенно-ионизационного детектора или катарометра, закрепленных на съемных крышках. Пламенно-ионизационный детектор можно преобразовать в термоионный, надев на горелку наколечник из соли натрия, калия, рубидия или цезия. Это позволяет получить повышенную чувствительность к соединениям, содержащим фосфор, азот, галогены и серу (в зависимости от материала наколечника). Прибор может работать при программировании температуры со скоростью от 1 до 2 К/мин. Имеется электронный интегратор аналогового типа с регистрацией интегральной кривой на диаграммной ленте.

Хроматографы фирмы «Varian» (США) выпускаются в разнообразных модификациях. Для текущих анализов рекомендуются модели 920, 940, а также серии 1400 и 2400. Приборы модели 920 оснащены катарометром, интервал рабочих температур — от комнатной до 400 °C; прибор модели 940 имеет ионизационный детектор. Хроматографы серий 1400 и 2400 более универсальны. Так, в приборе модели 1440 имеется пламенно-ионизационный, термоионный и электронозахватный детекторы, возможно программирование температуры.

У прибора модели 2440 две стеклянные или металлические колонки (насадочные и капиллярные) включены по дифференциальной схеме, имеются четыре различных ионизационных детектора. Для исследовательских целей выпускаются хроматографы серий 2700 и 2800. Эти приборы работают при температурах от -100 до 400°C , в них имеется система из стекла для анализа нестабильных веществ, предусмотрено программирование температуры. Приборы снабжены различными детекторами, а также препаративной приставкой. Фирмой выпускается также устройство для обработки данных, которое может автоматически выдавать результаты качественных и количественных анализов, обрабатывая сигналы, получаемые одновременно серийей приборов (до 40).

Хроматографы фирмы «Rye Unicam» (Англия) также широко используют для исследований и в производственном контроле. Прибор типа GCV имеет термостат, работающий при температурах до 450°C , катарометр, пламенно-ионизационный электрозахватный и пламенно-фотометрический детекторы, пиролизическую и препаративную приставки, имеется возможность программирования температуры со скоростью от 1 до 99 К/мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Elsey R. Q., Rye T. J. *Chromatogr.*, 1961, v. 5, № 1, p. 88—89.
2. Desty D. H., Goldup A., Whyman B. F. *J. Inst. Petrol.*, 1959, v. 45, № 429, p. 287—298.
3. Андреев Л. В., Образцов В. М., Вигдергауз М. С. Техническая и экономическая информация, Серия «Методы анализа, контроля и регулирования в химической и нефтехимической промышленности». М., НИИТЭХим, 1965, № 5, с. 8—12.
4. Шингляр М. Газовая хроматография в практике. Пер. со словацкого. М., «Химия», 1964. 195 с.
5. Peterson D. L., Lundberg G. W. *Anal. Chem.*, 1961, v. 33, № 3, p. 652—653.
6. Dubsky H. E., Janak J. J. *Chomatogr.*, 1960, v. 4, № 1, p. 1—5.
7. Adlard E. R., Whitham B. T. *Gas Chromatography*. Ed. by D. H. Desty. London. Butterworths, 1958.
8. Jenkins P. *Nature*, 1963, v. 197, p. 72—73.
9. Богдановский И. М. Лабораторные хроматографы. М., ЦНИИ-Электропром, 1963. 128 с.
10. Байер Э. Хроматография газов. Пер. с нем. М., Издательство, 1961. 279 с.
11. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. Газовая хроматография. М., Госгонтехиздат, 1962. 442 с.
12. Van de Graats F. *Anal. chim. acta*, 1956, v. 14, № 2, p. 136—149.
13. James A. T., Martin A. J. P. *Biochem. J.*, 1952, v. 50, p. 679—690.
14. Калмановский В. И., Фесенко Е. П. В кн.: «Газовая хроматография». Серия «Энергетическое и технологическое использование газа». М., ГОСИНТИ, 1961, с. 58—74.
15. Dimbat M., Porter P. E., Stross F. H. *Anal. Chem.*, 1956, v. 28, № 3, p. 290—297.
16. Ongkiehong L. *Gas Chromatography 1960*. Ed. by R. P. W. Scott. London. Butterworths, 1960, p. 7—15.
17. Schmauch L. J. *Anal. Chem.*, 1959, v. 31, p. 141—146.
18. Калмановский В. И. Диссертация. Дзержинск, 1964.

19. Lovelock J. E. *Anal. Chem.*, 1961, v. 33, № 2, p. 162—178; 1963, v. 35, № 4, p. 474—481.
20. Альперович В. Я., Вигдергауз М. С. В кн.: Успехи газовой хроматографии. Казань, 1970, вып. 2, с. 213—216.
21. Simmons M. C., Taylor L. M., Nager M. *Anal. Chem.*, 1960, № 6, p. 731—732.
22. Green G. E. *Nature*, 1957, v. 180, № 4580, p. 295—296.
23. Zlatkis A., Ridgway J. A. *Nature*, 1958, v. 182, № 4628, p. 130—131.
24. Martin A. J. P., James A. T. *Biochem. J.*, 1956, v. 63, p. 138—143.
25. Nerheim A. G. *Anal. Chem.*, 1963, v. 35, № 10, p. 1640—1644.
26. Дадкевич А. А. В кн.: «Газовая хроматография». М., НИИТЭХим, 1964, вып. 1, с. 79—84.
27. Scott R. P. W. *Nature*, 1955, v. 176, p. 793.
28. McWilliam I. G., Dewar R. A. *Gas Chromatography*. Ed. by D. H. Desty. London. Butterworths, 1958, p. 142—149.
29. Гайер М. и др. В кн.: Газовая хроматография. Труды II Всесоюзной конференции. М., «Наука», 1964, с. 421—425.
30. Амиров К. М., Помазанов В. В., Вигдергауз М. С. В кн.: Успехи газовой хроматографии. Казань, 1973, вып. 3, с. 158—163.
31. Guiffrida L. J. *Assoc. Offic. Agric. Chemists*, 1964, v. 47, p. 293—296, 1112—1115; 1966, v. 49, p. 8—12.
32. Karmen S. *Anal. Chem.*, 1964, v. 36, p. 1416—1419.
33. Willis V. *Nature*, 1959, v. 184, № 4690, p. 894.
34. Berry R. *Gas Chromatography 1962*. Ed. by M. van Swaay. London. Butterworths, 1962, p. F—1—F—10.
35. Gnauck G. Z. *anal. Chem.*, 1962, Bd. 189, № 1, S. 124—130.
36. Guild L. V., Lloyd M. I., Anti F. ISA Proc. Anal. Instr. Div. 2nd Int. Gas Chromatography Symposium, June 1959. Lansing, Michigan, 1959. Preprint 2, p. 52—54.
37. Lovelock J. E. *Nature*, 1960, v. 188, № 4748, p. 401.
38. Grant D. W. *Gas Chromatography*. Ed. by D. H. Desty. London. Butterworths, 1958, p. 153—163.
39. Фарзانه Н. Г., Илясов Л. В. Автоматические детекторы газов. М., «Энергия», 1972, 168 с. Jentzsch D., Otto E. *Detektoren in der Gas-Chromatographie*. Frankfurt. Akad. Verlagsges., 1970.
40. Scott R. P. W., Cumming C. A. *Gas Chromatography 1960*. Ed. by R. P. W. Scott. London. Butterworths, 1960, p. 117—128.
41. Герасимов Я. И. и др. Курс физической химии. М., «Химия», 1969, т. I. 592 с.
42. *Anal. Chem.*, 1962, v. 34, № 8, p. 49A.
43. Research Notes. Varian Aerograph. Sept. 1972.
44. Turner N. C. *Natl. Petroleum News*, 1943, v. 35, № 18, p. R—234—237.
45. Brazhnikov V. V., Gurev M. V., Sakodinsky K. I. *Chromatogr. Rev.*, 1970, v. 12, № 1, p. 1—41.
46. Материалы фирмы «Hewlett — Packard» (США).
47. Krejci M., Dressler M. *Chromatogr. Rev.*, 1970, v. 13, № 1, p. 1—59.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ КОМПОНЕНТОВ АНАЛИЗИРУЕМЫХ СМЕСЕЙ

Широкое использование газовой хроматографии как универсального метода качественного анализа обусловлено следующими факторами: высокой разделяющей способностью хроматографической колонки; связью основной хроматографической характеристики сорбатов — величины удерживания термодинамическими функциями сорбции; возможностью сочетания газовой хроматографии с другими физико-химическими и химическими методами идентификации; наличием селективных детекторов.

Газовая хроматография позволяет проводить как индивидуальную, так и групповую идентификацию веществ (т. е. отнесение их к определенной группе соединений). Индивидуальную хроматографическую идентификацию проводят с помощью следующих приемов [1]:

1) прямого метода, заключающегося в выделении из колонки индивидуальных сорбатов и последующей идентификации их независимыми способами;

2) сравнения характеристик удерживания компонентов анализируемой смеси с характеристиками удерживания эталонов, компонентов эталонных смесей или с табличными данными (может быть использована совокупность значений, полученных на различных колонках и при различных условиях);

3) применения зависимостей (аналитических и графических) между характеристиками удерживания веществ, их строением, свойствами и условиями опыта.

Для групповой идентификации используют следующие приемы:

1) реакционную газовую хроматографию (превращения определенных групп соединений, их удаление из анализируемой смеси, элементный анализ, качественные реакции в сочетании с хроматографическим анализом);

2) анализ на селективных неподвижных фазах, использование тенденций изменения характеристик удерживания групп соединений с изменением опытных параметров;

3) анализ на приборах с селективными детекторами, имеющими повышенную чувствительность к соединениям определенных классов.

Методы идентификации на основе характеристик удерживания

Применение индивидуальных эталонных веществ или их смесей. Один из вариантов этого метода состоит в последовательном разделении анализируемой и эталонной смесей в одинаковых условиях. Равенство времен удерживания пиков соответствующих компонентов обеих смесей может служить основанием для идентификации. Если расход газа-носителя неодинаков, то вместо времен удерживания используют относительные удерживаемые объемы или индексы удерживания.

Другой вариант заключается в том, что в исследуемую смесь вводят эталонный компонент, наличие которого в этой смеси предполагается. Увеличение высоты соответствующего пика (без его расширения) по сравнению с высотой этого пика на хроматограмме, полученной до введения эталона, может свидетельствовать о присутствии искомого соединения в анализируемой смеси. Указанный метод прост, но обладает существенными недостатками: во-первых, необходимо иметь эталонные вещества; во-вторых, все пики, получаемые при разделении на данной колонке, должны соответствовать индивидуальным веществам. Но даже при выполнении этих условий нет никаких гарантий однозначности проведенной идентификации. Практически всегда имеются по крайней мере два вещества, удерживаемые объемами которых на колонке с данным сорбентом достаточно близки. Такими веществами вполне могут быть любой компонент смеси и эталон, нетождественные между собой.

Использование табличных данных о характеристиках удерживания. В настоящее время опубликовано много таблиц со значениями индексов удерживания и относительных удерживаемых объемов для самых различных веществ [1—8]. Эти таблицы (см. табл. 10—20 *Приложения*) можно использовать при отсутствии необходимых эталонных соединений. Анализируемую смесь разделяют на колонке при условиях, указанных в соответствующей таблице, причем предварительно в смесь вводят небольшое количество веществ, служащих стандартами. На основе полученной хроматограммы рассчитывают относительные удерживаемые объемы, индексы удерживания или другие характеристики (см. гл. I). Полученные значения сравнивают с табличными данными.

Поскольку при расчете относительных и интерполяционных характеристик удерживания необходимо * знание времени удерживания несорбирующегося вещества t_0 [см. уравнения (I,82), (I,97)—(I,99)], в случае использования, например, пламенно-ионизационного детектора, нечувствительного к легким газам, приходится пользо-

* Исключения составляют линейный индекс удерживания J и его аналог Q .

ваться косвенными методами. Так, если допустить линейную связь между логарифмом приведенного времени удерживания для трех соседних гомологов (например, *n*-парафинов) 1, 2 и 3 и числом углеродных атомов в их молекулах [по аналогии с уравнениями (II,79) и (II,84)], то

$$\frac{t_{yA_2} - t_0}{t_{yA_1} - t_0} = \frac{t_{yA_3} - t_0}{t_{yA_2} - t_0} \quad (IV,1)$$

откуда

$$t_0 = \frac{t_{yA_2}^2 - t_{yA_1} t_{yA_3}}{2t_{yA_2} - t_{yA_1} - t_{yA_3}} \quad (IV,2)$$

Другой вариант заключается в том, что t_0 приравнивают к времени удерживания метана.

Следует иметь в виду, что далеко не все литературные данные могут быть использованы для достаточно надежной идентификации, особенно в тех случаях, когда анализируют многокомпонентные смеси на высокоэффективных колонках и, например, вещества, имеющие разность индексов удерживания I порядка единицы, отделяются друг от друга. В случае анализа углеводородов должна допускаться погрешность определения $\pm(0,5-1)$ единицы индекса I ; для полярных соединений, учитывая влияние адсорбционных факторов, можно допустить погрешность до ± 2 единиц. Имеются данные [10] о том, что при строгом соблюдении постоянства температуры ($\pm 0,05^\circ\text{C}$) и давления на входе в колонку ($\pm 0,02$ кгс/см²) погрешность воспроизводимости величины I составляет 0,003 единицы.

В принципе, интерполяционные характеристики удерживания имеют преимущества перед другими величинами вследствие большей воспроизводимости и меньшей зависимости от колебаний режима работы колонки. Сравнение преимуществ и недостатков логарифмического и линейного индексов удерживания показывает, что хотя последний и не обладает такими достоинствами логарифмического индекса, как близкая к линейной корреляция с температурой кипения и другими свойствами сорбатов, тем не менее простое и быстрое определение I без необходимости в логарифмировании и определении t_0 , а также некоторые другие достоинства (см., например, гл. X), делают оба варианта индекса удерживания в одинаковой степени приемлемыми в качестве основы для идентификации веществ.

Необходимая точность определения удерживаемого объема может быть оценена на основании уравнения (II,3). Пусть необходимо различать компоненты, время удерживания которых отличается на величину, соответствующую $K_{\text{эф}} \geq 0,5$. Тогда погрешность определения характеристики удерживания должна быть вдвое меньше [1]:

$$\frac{\Delta V_{yA}}{V_{yA}} < \frac{1}{V_n} \quad (IV,3)$$

В общем случае, когда все компоненты, присутствие которых возможно в смеси, разделяются на используемой колонке с чет-

костью не менее $K_{\text{мин}}$, допустима погрешность определения (и, естественно, точность табличных данных)

$$\frac{\Delta V_{yA}}{V_{yA}} < \frac{2K_{\text{мин}}}{V_{yA}} \quad (IV,4)$$

Если последнее условие выполняется, то идентификацию, проведенную на основании однократного анализа, можно считать вполне однозначной. В противном случае, когда в смеси могут присутствовать вещества с более близкими характеристиками удерживания, необходимо проводить несколько анализов (на различных колонках или при различных температурах).

Использование графических или аналитических зависимостей между характеристиками удерживания и другими физико-химическими свойствами веществ. В гл. II указывалось, что логарифм относительного удерживаемого объема (аналогично и логарифмический индекс удерживания) в пределах гомологического ряда сорбатов может коррелироваться с такими свойствами, как число углеродных атомов в молекуле, температура кипения, логарифм давления насыщенного пара и т. д. (см., например, рис. II,16—II,18). Соответствующие графики широко используют для идентификации компонентов анализируемых смесей. Если заранее известно, к какому гомологическому ряду принадлежит сорбат, то определенная по графику температура кипения (или другая характеристика) достаточна для индивидуальной идентификации. В противном случае необходимо проводить анализы на двух (или более) колонках с различными неподвижными фазами и сравнивать температуры кипения, рассчитанные по соответствующим графикам, предполагая, что сорбат принадлежит к тому или иному гомологическому ряду. Принадлежность сорбата к определенному гомологическому ряду считают установленной, если температуры кипения, рассчитанные для различных неподвижных фаз, оказываются достаточно близкими [4].

Недостатком описанного метода является то, что далеко не всегда можно легко установить взаимное соответствие между пиками на хроматограммах смеси, полученных на колонках с различными неподвижными фазами.

Выше отмечалось, что относительный удерживаемый объем является функцией температуры. Поэтому анализ следует проводить именно в тех условиях, для которых построен соответствующий график, иначе идентификация может оказаться неверной, поскольку при изменении температуры изменяется даже порядок элюирования. В тех случаях, когда температура отличается от требуемой, необходимо привести удерживаемый объем к соответствующей температуре по зависимости $\lg V_{\text{отн}}$ от $1/T$.

Для идентификации пиков можно воспользоваться уже опубликованными графиками и построить необходимые кривые на основании результатов разделения калибровочных смесей.

Еще один вариант заключается в построении графика зависимости между удерживаемыми объемами различных веществ (их логарифмами или индексами удерживания) на колонках с разными неподвижными фазами [11—13]. Каждому гомологическому ряду соответствует определенная прямая. Если, например, удерживаемый объем исследуемого соединения при разделении на колонке с бензилдифенилом равен 500 мл, а на колонке с парафином — 300 мл, то (рис. IV,1) это соединение относится к кетонам (использование зависимости $\lg V_{отн}$ от $T_{кип}$ для кетонов позволяет окончательно установить строение молекулы этого вещества).

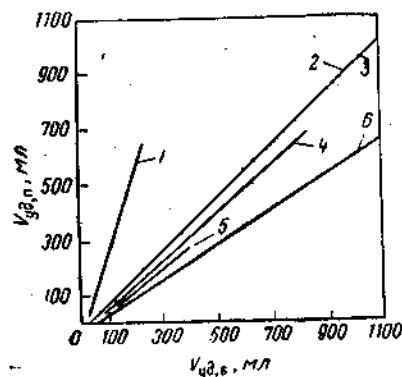


Рис. IV,1. Связь между удерживаемыми объемами на колонках с бензилдифенилом ($V_{уд.с}$) и парафином ($V_{уд.п}$) для различных веществ [12]: 1 — парафины; 2 — ароматические углеводороды; 3 — нафтоиды; 4 — н-алканы; 5 — спирты; 6 — кетоны.

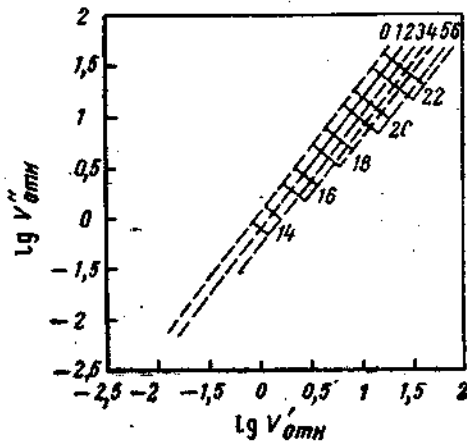


Рис. IV,2. Номограмма для определения степени ненасыщенности жирных кислот [14]: 0—6 — число двойных связей; 14—28 — число углеродных атомов в молекуле исследуемого соединения.

Джеймс [14] использовал графический метод для определения степени насыщенности жирных кислот. На рис. IV,2 приведена полученная им зависимость между логарифмами относительных удерживаемых объемов метиловых эфиров жирных кислот (относительно метилмиристата) при разделении их на полиэтиленгликолядипинате при 180 °C ($\lg V'_{отн}$) и на анизоле при 197 °C ($\lg V'_{отн}$). Аналогичным образом Грей [15] идентифицировал альдегиды.

Следует иметь в виду, что рассматриваемые в настоящем разделе зависимости, строго говоря, не являются линейными, это становится заметным при анализе смесей, выкипающих в широком интервале температур. Кроме того, идентификация изомерных соединений по таким графикам не всегда может быть проведена успешно. Разумеется, в случае колонок с неполярными неподвижными фазами погрешность графического определения температур кипения меньше, чем для колонок с полярными фазами, так как в первом случае

линии, отвечающие различным гомологическим рядам, располагаются ближе друг к другу (см. рис. II,16—II,18). Однако даже при анализе углеводородов графическое определение температур кипения с погрешностью менее 1 °C может быть проведено только, если допустить близкой к линейной зависимость $\lg V_{отн}$ (или I) — $T_{кип}$ в пределах узкого круга сорбатов, например для *n*-парафинов, 2-метилпарафинов и т. д. или для изопарафинов с определенным

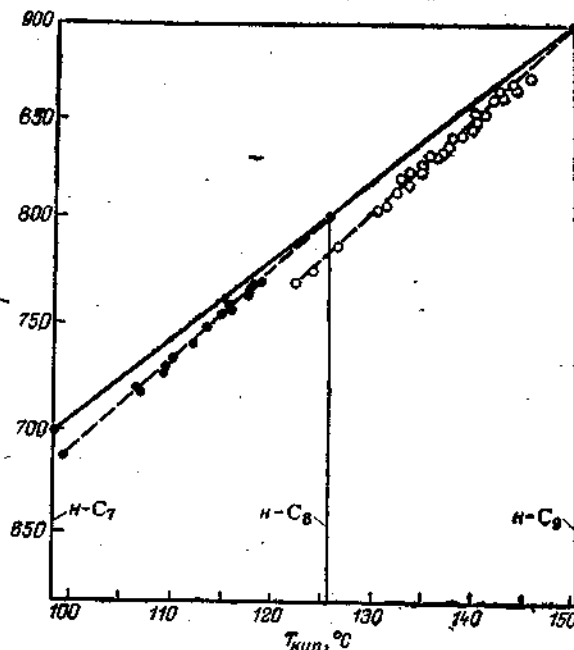


Рис. IV,3. Зависимость логарифмического индекса удерживания углеводородов на колонке со скваланом от температуры кипения (температура колонки 30 °C).

числом углеродных атомов в молекулах. На рис. IV,3 приведен график зависимости логарифмического индекса удерживания парафиновых углеводородов на колонке со скваланом при 30 °C от температуры кипения [16]. По этому графику можно судить о точности определения температуры кипения.

Рассмотренные выше зависимости могут быть, естественно, использованы и в аналитической форме. Кроме того, имеются методы расчета характеристик удерживания по аддитивной схеме путем суммирования инкрементов, которые отвечают функциональным группам в молекуле сорбата или типам связей между атомами [17—22]. Основой для такого расчета является аддитивность свободной энергии растворения веществ [22]. Рассмотрим соответствующие методы расчета на примере индексов удерживания углеводородов.

Если учитывать только влияние первичных, вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода в молекуле, то

$$I = \sum n_i A_i + A_0 \quad (IV,5)$$

где n_i — число первичных, вторичных и т. д. углеродных атомов в молекуле; A_i — инкремент, характеризующий вклад соответствующего атома в удерживающую молекулу; A_0 — константа для данной группы сорбатов.

Например, для 2,2,4-триметилпентана правая часть уравнения (IV,5) будет иметь вид

$$5A_{CH_3} + A_{CH_2} + A_{CH} + A_C + A_0$$

Очевидно, что для определения значений A необходимы данные по удерживанию нескольких эталонных углеводов.

Если, по аналогии с методом расчета физико-химических характеристик веществ, предложенным Татевским [23], учитывать подтипы углерод-углеродных связей [17], то

$$I = \sum n_{ij} A_{ij} + A_0 \quad (IV,6)$$

где i и j принимают значения от 1 до 4.

Так, n_{14} — число связей между первичным и четвертичным углеродными атомами. Тогда для 2,2,4-триметилпентана правая часть уравнения (IV,6) принимает вид:

$$2A_{13} + 3A_{14} + A_{23} + A_{24} + A_0$$

Еще один метод основан на учете числа пар углеродных атомов, отделенных друг от друга одной, двумя, тремя и т. д. последовательными углерод-углеродными связями. В этом случае расчетное уравнение идентично уравнению (IV,5), но n_i равно числу пар углеродных атомов, которые расположены в молекуле на таком расстоянии, что оказываются отделенными друг от друга i последовательными углерод-углеродными связями. Для 2,2,4-триметилпентана правая часть уравнения (IV,6) имеет вид:

$$7A_1 + 8A_2 + 5A_3 + 6A_4 + A_0$$

Если в молекуле содержатся атомы других элементов, кроме углерода и водорода, то в уравнение вводят дополнительные слагаемые.

Точность первого из рассмотренных методов весьма мала. Как показали расчеты [24], для углеводов C_3 и C_6 на колонке со скваланом средняя погрешность составляет $\pm 16,2$ и $\pm 19,6$ единицы индекса. Погрешность при использовании второго и третьего методов составляет 2—6 единиц и повышается до 8 единиц для углеводов C_{10} . Для увеличения точности используют более сложную аналитическую зависимость [24].

Многоступенчатые методы идентификации

Анализ на колонках с последовательно изменяющейся селективностью. Идентификация компонентов сложной смеси часто не однозначна при анализе на двух или трех параллельных колонках. Рассмотрим следующий пример. Пусть смесь из соединений 1, 2, 3

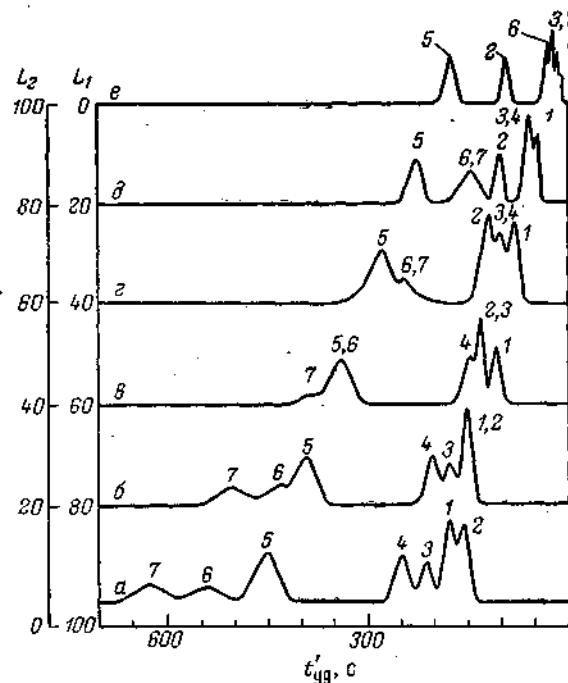


Рис. IV.4. Хроматограммы смеси углеводородов, полученные на колонках с постепенно изменяющейся селективностью. Длина колонки 1,2 м, температура 80 °C, расход аргона 60 мл/мин; на осях ординат соотношение длин секций со скваланом (L_1) и β, β' -дипиандиэтилсульфидом (L_2):

а — колонка со скваланом (10 вес. % на ирригаторе); б, в, г, д — колонки с бинарными сорбентами; е — колонка с β, β' -дипиандиэтилсульфидом: 1 — циклогексан; 2 — бензол; 3 — н-гептен-1; 4 — н-гептан; 5 — толуол; 6 — н-октен-1; 7 — н-октан.

разделяют на колонках K_1 , K_2 , K_3 и K_4 , содержащих сорбенты различной полярности. Из колонки K_1 компоненты выходят в последовательности 1+2, 3, из колонки K_2 — 1, 2+3, из колонки K_3 — 1+2+3 и, наконец, из колонки K_4 — 1+3, 2. Естественно, что на основании анализов на колонках K_1 , K_2 и K_3 нельзя обнаружить в смеси компонент 2 так же, как на основании данных о разделении на колонках K_2 , K_3 и K_4 невозможно обнаружить компонент 3. Если смесь содержит большее число компонентов, то положение, естественно, усложняется. Кроме того, при рассмотрении двух или трех хроматограмм одной сложной смеси, полученных на колонках с различными сорбентами, часто невозможно установить, какой пик

одной хроматограммы соответствует определенному пику другой. Поэтому в дополнение к описанным методам идентификации может быть рекомендован анализ на колонках с последовательно изменяющейся селективностью [25]. Так, на рис. IV,4 приведены хроматограммы смеси, полученные на колонках с полярной и неполярной фазами, а также на составных колонках с различным соотношением полярной и неполярной фаз. Сопоставление этих хроматограмм дает возможность проследить «путь» каждого компонента при переходе от неполярной неподвижной фазы к полярной и идентифицировать соответствующие соединения.

На основе указанного принципа можно «перевести» анализ с одного сорбента на другой. Пусть на колонке K_1 проведена полная идентификация компонентов смеси (например, получены табличные значения характеристик удерживания). Пусть, далее, по каким-либо причинам оказалось более целесообразным проводить анализ на колонке K_2 . Тогда, добавляя последовательно к первой колонке секции со вторым сорбентом и разделяя смесь на получающихся составных колонках, можно идентифицировать пики, регистрируемые при разделении на колонке K_2 .

Для идентификации компонентов сложных смесей можно использовать крестообразную систему колонок [26]. Как показано на рис. IV,5, концы четырех колонок соединяются с помощью крестовины С. Колонки K_1 и K_3 заполнены неполярным, а K_2 и K_4 — полярным сорбентом, причем длины последних двух колонок различны. При вводе пробы в дозатор P_1 регистрируются хроматограммы, полученные на неполярной ($K_1 + K_3$) и составной ($K_1 + K_4$) колонках. Таким образом обеспечивается разделение смеси при использовании четырех сорбентов с последовательно изменяющейся селективностью.

Изменение селективности можно осуществить также последовательным изменением температуры [27, 28] или давления [29] в колонке от анализа к анализу, а также последовательным использованием колонок с одной и той же неподвижной жидкостью, но с различной степенью пропитки [30], когда на удерживание оказывают влияние как абсорбционные, так и адсорбционные факторы. Действительно, как видно, например, из рис. II,57, рассмотрение хроматограмм, полученных при последовательном изменении температуры, позволяет проследить изменение удерживания сорбатов и на этой основе осуществить идентификацию.

Можно было бы провести последовательные анализы на колонках с различными неподвижными фазами [31] в порядке их следова-

ния на графиках условной хроматографической полярности (см. рис. II,25), однако, естественно, что такой метод справедлив только при анализе веществ одного класса.

Схемы анализа с переключением колонок. Для проведения однозначной идентификации компонентов сложных смесей удобны многоступенчатые схемы с переключением колонок в процессе анализа. Возвратимся к рассмотренному в начале настоящего раздела примеру идентификации составляющих трехкомпонентной смеси. Можно показать, что если после разделения на колонке K_1 перевести первую зону в колонку K_2 , а вторую (содержащую компонент 3) удалить из системы, то регистратор, расположенный после второй колонки,

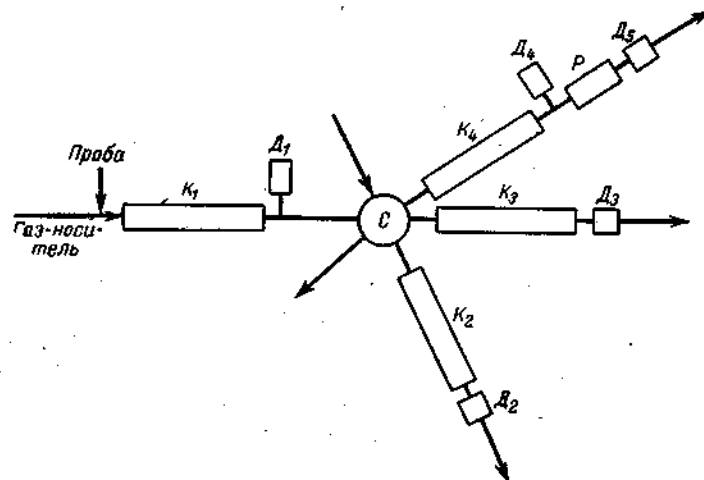


Рис. IV,6. Схема универсального хроматографа: K_1 — K_4 — колонки; D_1 — D_5 — детекторы; С — переключатель потоков; Р — реактор.

запишет два пика, отвечающих компонентам 1 и 2, и, таким образом, идентификация (а при необходимости и количественный анализ) будет осуществлена. При анализе сложных смесей сначала обычно разделяют компоненты на колонке с неполярным сорбентом, затем узкие фракции подаются на колонку второй ступени для детального разделения [32]. Схема может включать один или два детектора.

На рис. IV,6 изображен универсальный хроматограф для анализа сложных смесей [33]. Он состоит из одной колонки (K_1) первой и трех колонок (K_2 — K_4) второй ступени, находящихся в различных термостатах. Газ-носитель поступает в колонку первой ступени. Анализируемую смесь вводят в расположенный перед входом в колонку K_1 дозатор. Небольшая часть потока поступает в горелку пламенно-ионизационного детектора (D_1). Основную часть элюата первой ступени направляют либо в одну из колонок второй ступени, либо непосредственно в атмосферу. Поток элюата после второй

ступени направляется в детектор, причем в одной из секций в пламенно-ионизационный детектор (D_4) поступает лишь небольшая часть элюата, а основное количество его проходит через реактор Р с удаляющим агентом к другому детектору (D_5). Это дает возможность проводить идентификацию по методике удаления (см. ниже).

На универсальном хроматографе можно однозначно идентифицировать компоненты по результатам однократного разделения,

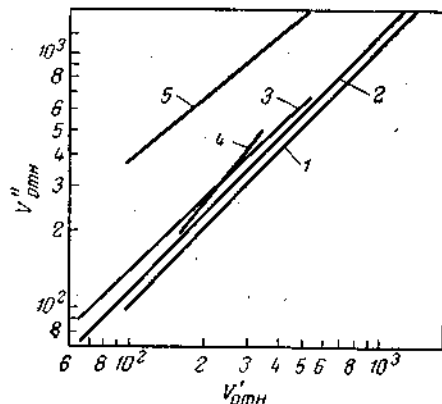


Рис. IV.7. Зависимость между относительными удерживаемыми объемами углеводородов $V'_{отн}$ (на колонке первой ступени) и $V''_{отн}$ (на последовательно соединенных двух колонках):

1 — *n*-парафины; 2 — алкилциклопентаны;
3 — α -олефины; 4 — алкилциклогексаны;
5 — алкилбензолы.

ной полярности, поскольку, как было показано выше, последний способ не обеспечивает полной однозначности идентификации. Здесь же во вторую колонку поступает лишь узкая фракция, и поэтому исключается взаимное перекрывание во второй колонке тех зон, которые были разделены на первой.

Сочетание газовой хроматографии с другими методами исследования

Определение функциональных групп. Информация о том, к какому классу принадлежит компонент анализируемой смеси, может быть получена, если после выхода его из колонки провести качественную реакцию. Так, Уолш и Меррит [34, 35] на выходе из катарометра установили каучуковую пробку, через которую пропустили пять игл и каждую из игл опустили в сосуд, содержащий реагент на определенный класс соединений. Окрашивание жидкости в том или ином сосуде в момент регистрации соответствующего пика позволяет определить класс соединения. Для окончательной идентификации используют зависимость $\lg V_{отн}$ от n_c . Если прибор работает с пла-

мя, используя зависимость между удерживаемыми объемами $V'_{отн}$ (на колонке первой ступени) и $V''_{отн}$ (на последовательно соединенных двух колонках).

На рис. IV.7 представлена зависимость удерживаемых объемов углеводородов относительно *n*-гексана. Первая ступень колонки была заполнена кирпичом, модифицированным 15% вазелинового масла (температура 100 °C), вторая — кирпичом, модифицированным 15% β, β' -дициандиэтилсульфида (температура 56 °C) [33].

Разумеется, такой метод идентификации имеет существенное преимущество перед обычным, основанным на проведении двух параллельных анализов на колонках с сорбентами различ-

менно-ионизационным детектором, то в него поступает лишь небольшая часть элюата, а основное количество распределяется между сосудами [36].

Другой вариант заключается в том, что вместо сосудов используют ленты, пропитанные раствором реактива [37].

Методики удаления и превращения. Идентификацию соединений определенного класса можно осуществить также путем использования реагентов, взаимодействующих с этими соединениями, и хроматографического анализа смеси до и после такой обработки. На первой

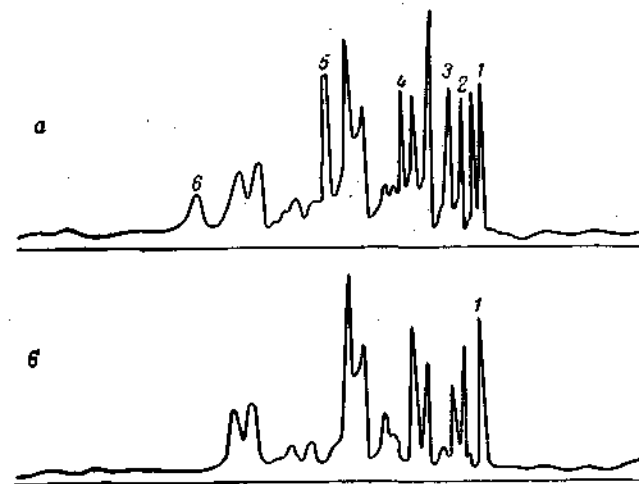


Рис. IV.8. Хроматограммы смеси углеводородов, полученные на колонке с β, β' -дициандиэтиловым эфиром до (а) и после (б) удаления нормальных парафинов молекулярным ситом [38]:

1 — изопентан; 2 — *n*-пентан; 3 — *n*-гексан; 4 — *n*-гептан; 5 — *n*-октан; 6 — *n*-нонан.

хроматограмме имеются пики всех компонентов, на второй — только пики непрореагировавших веществ. Прореагировавшие вещества идентифицируют по «разности» хроматограмм. Этот способ называется методикой удаления.

Бреннер и Котс [38] использовали необратимую адсорбцию нормальных парафинов для определения их в сложных смесях. Установка состояла из колонки длиной 50 см, диаметром около 6 мм, заполненной молекулярным ситом 5А и соединенной последовательно с обычной двухметровой хроматографической колонкой, в которой в качестве неподвижной фазы применялся β, β' -дициандиэтиловый эфир. На рис. IV.8 приведены хроматограммы смеси углеводородов, полученные при пропускании пробы только через одну колонку с эфиром (рис. IV.8 а) и через обе колонки (рис. IV.8 б). На второй хроматограмме отсутствуют пики, характерные для нормальных парафинов.

Для идентификации непредельных соединений Мартин [39] предложил использовать колонку с силикагелем, пропитанным серной кислотой. Очевидно, что идентичные результаты дала бы и обработка смеси кислотой в каком-либо сосуде до введения ее в хроматограф. На рис. IV,9 приведены хроматограммы смолы пиролиза, полученные на колонке с силиконовым эластомером (рис. IV,9 а), на той же колонке при последовательном соединении ее с секцией, заполненной молекулярным ситом (рис. IV,9 б), и после обработки

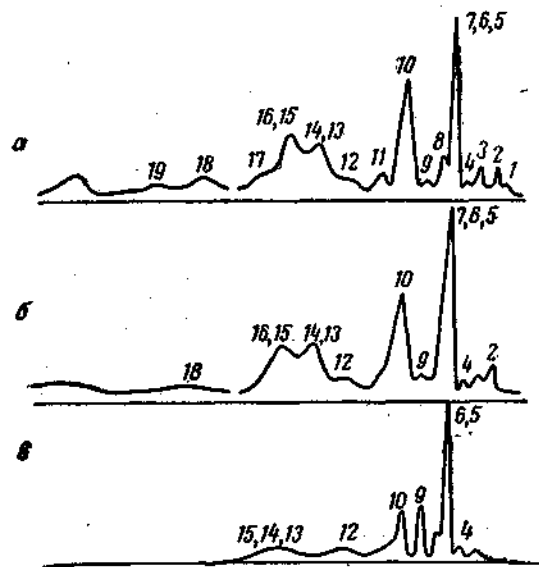


Рис. IV,9. Хроматограммы смолы пиролиза, полученные на колонке с силиконовым эластомером на целите (а), на последовательно соединенных колонках с силиконовым эластомером на целите и молекулярным ситом 5А (б) и после обработки пробы серной кислотой (в):

1 — н-пентан; 2 — циклопентан; 3 — н-гексан; 4 — метилциклопентан; 5 — бензол; 6 — циклогексан; 7 — циклогексен; 8 — н-гептан; 9 — метилциклогексан + этилциклопентан; 10 — толуол; 11 — н-октан; 12 — этилбензол; 13 — н-нонанд; 14 — н-декан; 15 — о-ксилол; 16 — стирол; 17 — н-нонан; 18 — α-метилстирол; 19 — н-декан.

пробы серной кислотой (рис. IV,9 в) [40]. Из приведенных данных видно, как изменяется хроматограмма по мере удаления из смеси отдельных групп компонентов. Так как серная кислота взаимодействует не только с непредельными, но с ароматическими углеводородами, в ряде случаев в качестве удаляющего агента целесообразно использовать бром (в виде бромной воды).

Можно использовать также превращение соединений одного класса в соединения другого класса. Например, при озонировании олефинов образуются кислородсодержащие соединения, а при гидрировании — парафины. Шарфе [41] предложил следующий метод анализа углеводородных газов. Часть пробы гидрируют над платиновым катализатором и затем разделяют на колонке, содержащей

в качестве неподвижной жидкости диизопентиле. Другую часть пропускают через колонку с поглотительной массой (раствор сульфата серебра в серной кислоте, нанесенный на кизельгур) для удаления олефинов, а затем анализируют хроматографическим методом. Такую методику можно использовать лишь в тех случаях, когда нет необходимости определять индивидуальный состав смеси олефинов, а можно ограничиться идентификацией групп веществ с определенным углеводородным скелетом [42].

Методика «скелетного» анализа как углеводородов, так и соединений, включающих кислород, азот, серу и другие элементы, описаны в литературе [35, 43, 44]. Использование платинового или палладиевого катализаторов позволяет проводить гидрогенолиз с получением насыщенного углеводорода с тем же углеводородным скелетом, что и исходное соединение.

Для группового анализа углеводородных систем можно рекомендовать метод Роуэна [45]. Наряду с обычными колонками устанавливают колонки с серной кислотой (медная трубка диаметром 6 мм длиной 43 см, заполненная стеклянной, пропитанной концентрированной кислотой), перхлоратом ртути (длина 25 см, диаметр 6 мм), молекулярным ситом 5А (длина 12,5 см, диаметр 6 мм), а также печь для каталитического дегидрирования (температура 299 °С, катализатор — платина на глиноземе, длина слоя катализатора 13 см, диаметр трубки 1,5 мм) и охлаждаемые жидким азотом ловушки с насадкой или без нее. Проба, разделяемая на колонке с дидецилфталатом, улавливается и при соответствующем переключении кранов подается в колонку, последовательно соединенную с одним из абсорберов или реакторов. После проведения серии опытов на основе полученных хроматограмм можно определить число присутствующих в смеси соединений. Различные методики удаления и превращения описаны в литературе [35, 46—54] (см. табл. 21 *Приложения*).

Представляет интерес методика [54, 55], предусматривающая проведение химических реакций в шприце, с помощью которого продукты реакции затем вводятся в хроматографическую колонку. Таким образом проводилась идентификация различных групп углеводородов и кислородсодержащих соединений.

Кроме реагентов, указанных в табл. 21 *Приложения*, можно отметить использование малеинового [56] и хлормалеинового [57] альдегидов (удаление сопряженных диенов), борной кислоты [35] (удаление первичных и вторичных спиртов), бензидина и гидроксил-амин [35] (удаление альдегидов и кетонов).

Пиролитическая газовая хроматография. Как указывалось в гл. I, вариант, предусматривающий сочетание в едином комплексе химических превращений и хроматографического процесса, называется реакционной газовой хроматографией [58, 59]. Сюда относятся и описанные выше методики удаления и превращения. Кроме того, разновидностью реакционной газовой хроматографии является пиролитическая газовая хроматография — комплексный метод,

включающий термическое разложение пробы (как правило, нелетучего или неустойчивого соединения), и хроматографический анализ получаемых продуктов [35]. Пиролитическая газовая хроматография является, в частности, прекрасным методом идентификации и определения структуры полимерных материалов [60], ее применяют и для исследования фармацевтических продуктов. Идентификацию нелетучих и неустойчивых соединений проводят путем сравнения хроматограмм продуктов пиролиза этих соединений (пирограмм) с соответствующими хроматограммами продуктов пиролиза эталонных веществ. Таким образом можно определить структуру различных полиолефинов, полиэфиров и т. п. Так, процентное содержание этилена в продуктах пиролиза полиэфиров (при температуре 360—410 °C) можно считать мерой содержания этокси-групп, а содержание бутилена в продуктах пиролиза этилен-бутиленового сополимера — мерой содержания бутиленовых групп [64].

Инфракрасная спектроскопия и масс-спектрометрия. Одним из часто применяемых методов идентификации компонентов смеси является анализ их методом инфракрасной спектроскопии или масс-спектрометрии. Другой возможный способ — параллельные анализы на хроматографе и спектральном приборе. Однако наибольший интерес представляет непосредственное соединение масс-спектрометра с хроматографической колонкой [35, 62]. Установка импульсного масс-спектрометра между колонкой и детектором хроматографа позволяет проводить непрерывную идентификацию и определять степень чистоты компонентов, соответствующих хроматографическим пикам, так как на осциллографе [63] можно получить до 2000 масс-спектров в 1 с. Идентификацию можно провести и более простым способом, если во время выхода пика осуществлять развертку, позволяющую определять массу молекулярного иона [64]. Талрозе и др. [65] предложили непрерывно регистрировать интенсивность трех фиксированных линий масс-спектров. Отношения этих величин для каждого из компонентов анализируемой смеси является основой для их идентификации.

Что касается сочетания газовой хроматографии с инфракрасной спектроскопией, то может быть, в частности, отмечен выпускаемый американской фирмой «Норкон» ИКС-идентификатор с проточной ячейкой, помещаемой на выходе из хроматографа. Время снятия спектра составляет всего лишь 6 с.

Использование селективных детекторов. Как указывалось в предыдущей главе, существуют детекторы с повышенной чувствительностью к сорбатам специфического строения, которые можно использовать для целей идентификации [35, 66]:

электрозахватный — для определения веществ с сильным сродством к электрону, в частности галогеналкилов, металлоорганических соединений*, а также некоторых групп соединений, содержащих серу и азот (в виде нитрилов и нитратов);

термоионный — для определения веществ, содержащих фосфор; пламенно-эмиссионный — для определения ароматических углеводородов;

кулометрический (титрование бромом двуокиси серы в продуктах сжигания элюата) — для определения сернистых соединений.

В предыдущей главе рассматривались также методы детектирования, основанные на конверсии выходящих из колонки компонентов до двуокиси углерода, метана и водорода и последующей подаче их в детектор. Очевидно, что путем параллельного проведения анализа с конверсией и без нее можно определить содержание в молекуле данного компонента углерода и водорода. Вообще говоря, если чувствительность двух детекторов к компонентам смеси различна, то можно провести идентификацию по двум хроматограммам, полученным с каждым из детекторов. Эти хроматограммы получают либо путем проведения двух параллельных анализов, либо по результатам одного анализа при последовательном соединении детекторов.

Определение элементного состава веществ. Хроматографическое определение элементного состава может служить средством идентификации компонентов анализируемой смеси, а также имеет самостоятельное значение. Метод заключается в сжигании вещества с последующим хроматографическим анализом образующихся продуктов. По точности этот метод не уступает обычно используемому методу Прегля и даже имеет значительные преимущества перед ним: быстрота, возможность анализировать малые количества веществ и простота. Кроме того, использование газовой хроматографии позволяет осуществлять элементный анализ как всей пробы, так и каждого из ее компонентов в отдельности.

Для определения углерода и водорода пробу сжигают в трубчатой печи. Образовавшиеся продукты через трубку с карбидом кальция (для превращения воды в ацетилен) подают в охлаждаемую жидким азотом ловушку. Ацетилен и двуокись углерода испаряют и в токе аргона или гелия подают в хроматографическую колонку с силикагелем. Площади полученных хроматографических пиков ацетилена и двуокиси углерода пропорциональны процентному содержанию водорода и углерода в исследуемой пробе. Элементный состав можно рассчитать путем умножения площади пиков на соответствующие поправочные коэффициенты. Погрешность метода составляет около 0,5% для углерода и 0,1—0,2% для водорода. Размер пробы измеряется миллиграммами и зависит от чувствительности детектора [68, 69].

Другой вариант [70] предусматривает хроматографическое разделение двуокиси углерода и воды без конверсии последней.

Предложена методика непрерывного элементного анализа смеси органических веществ [71]. Смесь разделяют и при 725 °C переводят в двуокись углерода и водород на катализаторе, состоящем из окиси меди и восстановленного железа (в отношении 1 : 1) на инертном носителе. Двуокись углерода и водород разделяют в четырехметровой

* В частности, определение соединений свинца в бензинах [67].

колонке с ацетонилацетоном на целите. Если первая колонка обеспечивает хорошее разделение компонентов смеси, то на получаемой конечной хроматограмме каждому из них соответствуют два пика. По отношению площадей этих пиков рассчитывают элементный состав компонентов. Если степень разделения на первой колонке недостаточна, целесообразно проводить три параллельных анализа: без конверсии, с конверсией до CO_2 и с конверсией до водорода.

Окисляя азотсодержащее вещество, можно по высоте пика NO_2 на хроматограмме продуктов окисления определить содержание азота в исходном компоненте [72]. Однако обычно сжигание пробы проводят таким образом, чтобы выделялся свободный азот [74].

Для проведения элементного анализа сернистых соединений [73] пробу сжигают над платиновым катализатором в токе очищенного кислорода. После осушки сульфатом кальция смесь образовавшихся двуокиси серы и двуокиси углерода улавливают при температуре жидкого азота, а затем разделяют на колонке длиной 6 м с дионилфталатом (температура 92°C , газ-носитель — гелий). Площадь пика SO_2 является мерой содержания серы в пробе. Общая продолжительность определения составляет около 20 мин, относительная ошибка — порядка 1%. В другом варианте метода применяют гидрирование над металлической платиной при 1000°C с получением сероводорода [75].

Определение кислорода можно осуществить либо путем гидрирования до воды, либо путем взаимодействия с углем с получением окиси или двуокиси углерода (последней — после дополнительного окисления) [74]. В литературе [74] дан детальный обзор опубликованных методик элементного хроматографического анализа, причем наряду с методами определения указанных выше элементов рассматриваются возможности определения галогенов (окисление образца с получением свободных галогенов; восстановление до HCl , HBr , HI), мышьяка и фосфора (восстановление до арсина и фосфина). В качестве подходящего адсорбента рекомендуются порапаки Р и Q, которые пригодны для разделения воды, двуокиси серы, метана и др. Даны также сравнительные характеристики восьми стандартных хроматографических анализаторов элементного состава, которые используют, как правило, для определения углерода, водорода и азота. Объем пробы составляет 0,2—3 мл, продолжительность анализа от 8 до 20 мин, погрешность определения (стандартное отклонение) составляет соответственно для углерода 0,18—0,30 абс. %, для водорода 0,08—0,20%, для азота 0,13—0,40%. Детекторами во всех случаях служат катарометры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вигдергауз М. С. Газовая хроматография как метод исследования нефти. М., «Наука», 1973. 256 с.
2. Байер Э. Хроматография газов. Пер. с нем. М., Издательств, 1961, 279 с.
3. Leathard D. A., Shurlock B. C. Identification Techniques in Gas Chromatography. London — N. Y. — Sydney — Toronto. J. Wiley & Sons Ltd., 1970, 282 p.

4. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. Газовая хроматография. М., Гостоптехиздат, 1962. 442 с.
5. Hively R. A., Hinton R. E. J. Gas Chromatogr., 1968, v. 6, № 4, p. 203—217.
6. Matukuta A. VII. Int. Symposium on Gas Chromatography. Preprints. Copenhagen, 1968, paper 4.
7. Gas Chromatographic Data Competition. ASTM Special Technical Publication. DS 25A. Ed. by O. E. Schupp, J. S. Lewis. Philadelphia. American Society for Testing and Material, 2nd ed., 1967.
8. McReynolds W. O. Gas Chromatographic Retention Data. Evanston. Preston Technical Abstracts Co., 1966. 333 p.
9. Peterson M. L., Hirsch J. J. Lipid Res., 1959, v. 1, № 1, p. 132—134.
10. Cramers C. A., Rijks J. A., Pasakova V., Ribeiro de Andrade I. J. Chromatogr., 1970, v. 51, № 1, p. 13—21.
11. James A. T., Martin A. J. P., Smith G. H. Biochem. J., 1952, v. 52, № 2, p. 238—245.
12. Desty D. H., Whyman B. H. F. Anal. Chem., 1957, v. 29, № 3, p. 320—329.
13. Вигдергауз М. С. Усп. хим., 1962, т. 31, № 1, с. 73—100.
14. James A. T. J. Chromatogr., 1959, v. 2, № 5, 552—561.
15. Gray G. M. J. Chromatogr., 1960, v. 4, № 1, p. 52—59.
16. Мартынов А. А., Вигдергауз М. С. «Нефтехимия», 1970, т. 10, № 5, 766—775.
17. Березкин В. Г. «Нефтехимия», 1961, т. 1, № 2, с. 169—171; Березкин В. Г., Кругликова В. С. «Нефтехимия», 1962, т. 2, № 6, с. 845—851.
18. Schomburg G. Adv. Chromatogr., 1968, v. 6, p. 211—245; Chromatographia, 1971, v. 4, № 6, p. 286—289.
19. Walraven J. J., Lado A. W., Keulemans A. I. M. Chromatographia, 1968, v. 1, № 5—6, p. 195—198.
20. Вигдергауз М. С. В кн.: Газовая хроматография. Труды ВНИГНИ. М., «Недра», 1970, вып. 64, с. 82—95.
21. Altenburg A. Gas-Chromatographie 1968. Vorträge des V. Symposiums über Gas-Chromatographie in Berlin. Akad. Verlag, 1968, S. 1—32.
22. Martin A. J. P. Biochem. Soc. Symposia. Cambridge, England, 1950, v. 3, p. 4—15.
23. Татевский В. М. Химическое строение углеводов и закономерности в их физико-химических свойствах. М., Изд. МГУ, 1953. 320 с.
24. Вигдергауз М. С. и др. Химия и технол. топлива и масел, 1972, № 10, с. 55—58.
25. Вигдергауз М. С., Афанасьев М. И. Химия и технол. топлива и масел, 1963, № 12, с. 28—35; Чаброва О. Г., Афанасьев М. И., Вигдергауз М. С. Узбекский хим. журнал, 1965, № 1, с. 13—17.
26. Звонарева Ю. Т., Образцов В. М., Вигдергауз М. С. В кн.: Газовая хроматография. М., НИИТЭХим, 1967, № 7, с. 54—60.
27. Аракелян В. Г., Сарычева Л. С., Евдаков В. П. ЖАХ, 1968, т. 23, № 1, с. 109—113.
28. Вигдергауз М. С., Помазанов В. В. В кн.: Успехи газовой хроматографии. Казань, 1969, вып. 1, с. 61—87.
29. Вигдергауз М. С., Семкин В. И. «Нефтехимия», 1969, т. 9, № 3, с. 473—478.
30. Прокопченко Н. А. Диссертация. Л., ВНИИНефтехим, 1969.
31. Сахаров В. М. В кн.: Газовая хроматография. М., НИИТЭХим, 1964, № 2, с. 16—25; «Нефтехимия», 1965, т. 5, с. 762—770.
32. Simmons M. C., Snyder L. R. Anal. Chem., 1958, v. 30, № 1, p. 32—35.
33. Вигдергауз М. С. и др. «Нефтехимия», 1962, т. 2, № 1, с. 3—8.
34. Walsh J. T., Merritt C. Anal. Chem., 1960, v. 32, № 1, p. 1378—1381.

35. Методы-спутники в газовой хроматографии. Пер. с англ. под ред. В. Г. Березкина. М., «Мир», 1972. 398 с.
36. Hoffmann R. L., Evans C. D. J. Chromatogr., 1967, v. 26, № 2, p. 491—494.
37. Casu B., Cavallotti L. Anal. Chem., 1962, v. 34, № 11, p. 1514.
38. Brenner N., Coates V. J. Nature, 1958, v. 181, № 4620, p. 1401—1402.
39. Martin R. L. Anal. Chem., 1960, v. 32, № 3, p. 336—338.
40. Вигдергауз М. С. и др. «Нефтехимия», 1962, т. 2, № 3, с. 405—409.
41. Scharfe G. Пат. ФРГ № 1034395, 24.12.1958. РЖХим, 1960. т. 4, реф. 15179.
42. Nelson K. H. e. a. Anal. Chem., 1960, v. 32, p. 1110—1114.
43. Beroga M. Nature, 1962, v. 196, № 4856, p. 768—769; Anal. Chem., 1962, v. 34, № 13, p. 1801—1811.
44. Thompson C. J. e. a. Anal. Chem., 1960, v. 32, № 3, p. 424—430; № 13, p. 1762—1765; 1962, v. 34, № 1, p. 151—154; 154—156; 1965, v. 37, № 10, p. 1042—1045; J. Gas Chromatogr., 1967, v. 5, № 1, p. 1—5.
45. Rowan R. Anal. Chem., 1961, v. 33, № 6, p. 658—665.
46. Whitham B. T. Nature, 1958, v. 182, № 4632, p. 391—392.
47. Eggertsen F. T., Groennings S. Anal. Chem., 1961, v. 33, № 9, p. 1147—1150.
48. Ray N. H. Analyst, 1956, v. 81, № 958, p. 56—57.
49. Martin R. L. Anal. Chem., 1962, v. 34, № 8, p. 896—899.
50. Lewis J. S., Patton W. Anal. Chem., 1956, v. 28, № 9, p. 1370—1373.
51. Suffis R., Dean D. E. Anal. Chem., 1962, v. 34, № 4, p. 480—483.
52. Bassette R., Whitnah C. H. Anal. Chem., 1960, v. 32, № 9, p. 1098—1100.
53. Ackman R. G. J. Chromatogr., 1961, v. 6, № 6, p. 541—543.
54. Hoff J. E., Feit E. D. Anal. Chem., 1963, v. 35, № 9, p. 1298—1299; 1964, v. 36, № 6, p. 1002—1008.
55. Fredericks K. M., Taylor R. Anal. Chem., 1966, v. 38, № 13, p. 1961—1963.
56. Janak J., Novak J. Chem. listy, 1957, v. 51, № 10, p. 1932—1937; Coll. czechoslov. Chem. Comm., 1959, v. 24, № 2, p. 384—390.
57. Gil-Av E., Herzberg-Minzly Y. J. Chromatogr., 1964, v. 13, № 1, p. 1—9.
58. Drawert F., Felgenhauer R., Kupfer G. Angew. Chem., 1960, Bd. 72, № 16, S. 555—559.
59. Березкин В. Г. Аналитическая реакционная газовая хроматография. М., «Наука», 1966. 287 с.
60. Березкин В. Г., Алишоев В. Р., Немпировская И. В. Газовая хроматография в химии полимеров. М., «Наука», 1972. 287 с.
61. Neumann E. W., Nadeau H. G. Anal. Chem., 1963, v. 35, p. 1454—1457.
62. Труды Международного симпозиума по хромато-масс-спектрометрии. М., ИХФ АН СССР. Комиссия по масс-спектрометрии, 1969. 268 с.
63. Gohlke R. S. Anal. Chem., 1959, v. 31, № 4, p. 535—541.
64. Вигдергауз М. С. и др. Труды по химии и хим. технол. Горький, 1962, № 1, с. 10—15.
65. Тальрозе В. Л., Резников В. В., Танцырев Г. В. ДАН СССР, 1964, т. 159, с. 182—185.
66. Krejci M., Dressler M. Chromatogr. Rev., 1970, v. 13, № 1, p. 1—60.
67. Dawson H. J. Anal. Chem., 1963, v. 35, № 4, p. 542—545.
68. Duswalt A. A., Brabdt W. W. Anal. Chem., 1960, v. 32, № 2, p. 272—274.
69. Sundberg O. E., Maresh C. Anal. Chem., 1960, v. 32, № 2, p. 274—277.
70. Vogel A. M., Quatronne J. J. Anal. Chem., 1960, v. 32, № 13, p. 1754—1757.

71. Casace F., Cipollini R., Perez G. Science, 1960, v. 132, № 3435, p. 1253—1254.
72. Reitsem R. H., Allphin N. L. Anal. Chem., 1961, v. 33, № 3, p. 355—359.
73. Beuerman D. R., Meloan C. E. Anal. Chem., 1962, v. 34, № 3, p. 319—322; № 12, p. 1671—1672.
74. Rezl V., Janak J. J. Chromatogr., 1973, v. 81, № 2, p. 233—260.
- 75*. Okuno I. J., Morris J. C., Haines W. E. Anal. Chem., 1962, v. 34, № 11, p. 1427—1431.
76. Wilhite W. F., Hollis O. L. J. Gas Chromatogr., 1968, v. 6, № 2, p. 84—88.
77. Pease E. C., Thorburn S. J. Chromatogr., 1967, v. 30, № 2, p. 344—356.
78. Вигдергауз М. С., Помазанов В. В. В кн.: Успехи газовой хроматографии. Казань, 1969, вып. 1, с. 107—115.
79. Vigdergauz M. S., Martynov A. A. Chromatographia, 1971, v. 4, № 10, p. 463—467.
80. Sojak L., Hrivnák J. Ropa a Uhla, 1969, v. 11, p. 364—366.
81. Walker J. Q., Ahlberg D. L. Anal. Chem., 1963, v. 35, № 13, p. 2028—2030.
82. Mostocky J., Popl M., Křiz J. Anal. Chem., 1970, v. 42, № 11, p. 1132—1135.
83. Гербер М. И. и др. «Нефтехимия», 1965, т. 5, № 5, с. 776—785.
84. Kabot F. J., Ettre L. S. Anal. Chem., 1964, v. 36, № 1, p. 250—252.
85. Вигдергауз М. С., Вигалок Р. В. «Нефтехимия», 1971, т. 11, № 1, с. 141—149.
86. Castello G., d'Amato G. J. Chromatogr., 1973, v. 79, № 1, p. 33—43.
87. Ashes J. R., Haken J. K. J. Chromatogr., 1971, v. 60, № 1, p. 33—44.
88. Oszczapowich J., Golab J., Pines H. J. Chromatogr., 1972, v. 64, № 1, p. 1—6.
89. Hrivnák J. e. a. J. Chromatogr., 1972, v. 68, № 1, p. 55—58.
90. Agrawa B. B., Tesarik K., Janák J. J. Chromatogr., 1972, v. 65, № 1, p. 207—215.
91. de Rose A., Gerrard W., Mooney E. P. Chem. a. Ind., 1961, v. 36, p. 1449—1450.
92. Feinland R., Sass I., Buckler S. A. Anal. Chem., 1963, v. 35, № 7, p. 920—922.

* Ссылки 75—92 см. в Приложении.

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ХРОМАТОГРАММ

Одним из наиболее ответственных этапов хроматографического анализа является количественная интерпретация полученных элюционных кривых. Относительная ошибка хроматографического анализа может колебаться в пределах от десятых долей до нескольких десятков процентов. Точность результатов количественного хроматографического анализа определяется поставленной задачей, выбором аппаратуры и условий проведения процесса, выбором определяющего параметра элюционной кривой и точностью его измерения, выбором метода расчета хроматограммы и точностью использованных калибровочных коэффициентов. Взаимосвязь указанных факторов совершенно очевидна. Например, на выбор определяющего параметра влияют стабильность режима колонки и четкость разделения пиков, обусловленные выбором аппаратуры и условий опыта. Значения калибровочных коэффициентов зависят от принципа действия выбранного детектирующего устройства, а также от определяющего параметра пика и метода расчета. Правильный выбор аппаратуры и условий проведения хроматографического процесса, а также использование в каждом конкретном случае наиболее рационального метода количественного расчета позволяют достичь высокой точности при анализе даже очень сложных систем.

Задачей количественного газохроматографического анализа может быть:

- 1) определение одного компонента или небольшого числа компонентов смеси;
- 2) определение индивидуального состава многокомпонентной смеси (в ряде случаев допускается получение данных по содержанию групп из двух или нескольких компонентов);
- 3) определение одного или нескольких компонентов и общего содержания остальных веществ (в частности, определение «суммы тяжелых»).

В каждом конкретном случае задаются необходимая чувствительность, допустимая погрешность определения и продолжительность анализа.

Первая задача обычно возникает при использовании хроматографа для регулирования режима работы технологической аппаратуры, когда необходимо определить лишь количество целевого компонента, а также при отделении микропримесей; вторая и третья задачи чаще всего встают перед экспериментаторами в лаборатории.

Может показаться, что задача определения одного компонента является наиболее простой. Однако на практике бывает более просто идти по пути решения второй задачи, в частности при недостаточной воспроизводимости размера вводимой пробы.

Хроматографический пик

Для правильного учета влияния различных факторов на результаты количественного анализа целесообразно остановиться на вопросах, связанных с формой хроматографического пика и теми искажениями формы, которые определяются указанными выше факторами (изложенное ниже относится лишь к элюционному анализу при использовании дифференциальных детекторов).

В результате элюирования весьма малой пробы вещества при линейной изотерме сорбции в конце сорбционного слоя наблюдается распределение концентраций, описываемое уравнением гауссовой кривой, амплитуда которой равна $c_{\max}$. Это распределение будем называть хроматограммой на слое, причем в данном случае хроматограмма является идеальной, так как гауссова кривая не искажена.

Количество вещества

$$q = S \int_{-\infty}^{+\infty} c \, dx \quad (V,1)$$

где dx — элемент длины; S — сечение колонки.

При дальнейшем элюировании происходит десорбция определяемого компонента. Это вызывает расширение пика в $(\Gamma x_1 + x)$ раз с соответствующим уменьшением концентрации в максимуме. Полученное распределение концентраций также описывается уравнением гауссовой кривой*, однако амплитуда становится равной

$$c'_{\max} = c_{\max} \Gamma \theta \quad (V,2)$$

Такое распределение будем называть хроматограммой в элюате; она также является идеальной. Количество вещества

$$q = V_{\text{эл}} \int_{-\infty}^{+\infty} c \, dt \quad (V,3)$$

где t — время.

Если детектор и регистрирующая система не вносят искажений в форму кривой, то регистрируемая хроматограмма отличается от

* Если пренебречь дополнительным размытием в период десорбции из колонки, приводящим к некоторой асимметрии зоны.

истинной хроматограммы в элюате лишь единицами измерения и масштабом и описывается уравнением:

$$y = h e^{-\rho x^2} \quad (V.4)$$

где ρ — константа; h — амплитуда.

Назовем такой детектор идеальным, а распределение концентраций — идеальной регистрируемой хроматограммой. Предполагается, что чувствительность детектора одинакова для всех компонентов анализируемой смеси.

Основными параметрами хроматографического пика, используемыми при количественных расчетах, являются (см. гл. I):

- 1) высота пика h ;
- 2) высота пика h' ;
- 3) ширина пика μ , которая может быть измерена как расстояние между точками контура пика на определенной высоте или как отрезок, отсекаемый на нулевой линии касательными к кривой в точках перегиба (основание пика);
- 4) площадь пика Q , ограниченная контуром пика и продолжением нулевой линии;
- 5) время удерживания $t_{уд}$, удерживаемый объем $V_{уд}$ или соответствующий им на хроматограмме отрезок l .

Нетрудно показать, что при идеальной регистрируемой хроматограмме (как при полном, так и при неполном разделении пиков) точность полученных результатов может определяться лишь точностью измерения определяющего параметра. Это, в частности, может быть при использовании в качестве определяющего параметра площади Q , которая связана с количеством компонента в пробе соотношением:

$$Q = \int_{-\infty}^{+\infty} y dx = \int_{-\infty}^{+\infty} k_1 c d(k_2 t V_{\alpha}) = k_1 k_2 V_{\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} c dt = k_1 k_2 q \quad (V.5)$$

где k_1 и k_2 — коэффициенты пропорциональности.

Поскольку k_1 и k_2 в случае идеальной регистрируемой хроматограммы одинаковы для всех компонентов смеси, отношение концентраций равно отношению соответствующих площадей.

Несколько большая погрешность может быть при использовании в качестве определяющего параметра произведения hl . Ширина пика на регистрируемой хроматограмме [см. уравнения (I,69), (I,71), (I,86)]:

$$\mu \sim F_0 S \sqrt{LH} \sim V_{уд} \sqrt{\frac{H}{L}} \sim l \sqrt{\frac{H}{L}} \quad (V.6)$$

Отсюда

$$hl \sim \frac{Q}{\sqrt{H}} \sim \frac{Q}{\sqrt{D_{эфф}}} \quad (V.7)$$

Хотя воспроизводимость величины hl достаточно высока, следует учитывать изменения ВЭТТ (или $D_{эфф}$) при переходе от одного пика к другому.

Так как ширина пика при отсутствии перегрузки постоянна, высота пика также пропорциональна количеству определяемого компонента.

Влияние различных факторов на показания прибора

Ввод пробы. Для получения идеальной хроматограммы необходимо, чтобы перед началом элюирования проба находилась в колонке в виде весьма узкой полосы. Эти условия накладывают ограничения как на допустимый размер пробы, так и на способ ее ввода. Значительный размер пробы вызывает перегрузку колонки, а малый — требует повышения чувствительности детектирующего устройства.

Ширина хроматографической полосы в начале опыта зависит также и от метода ввода пробы. Выше указывалось, что наиболее эффективным является метод поршня, при котором образец «выталкивается» в колонку неразбавленным. Однако на практике часто происходит значительное разбавление пробы газом-носителем, и метод ввода приближается к экспоненциальному, в результате чего размывается тыл хроматографического пика. Непосредственно в дозаторе также происходит дополнительное размытие, обусловленное продольной диффузией.

Точность хроматографического анализа существенно зависит от воспроизводимости условий ввода пробы. Поскольку высота и площадь пика пропорциональны абсолютному количеству компонента, введенного в колонку, при многократном вводе проб могут получиться неидентичные пики. В связи с этим при конструировании промышленных хроматографов учитываются весьма жесткие требования к воспроизводимости работы дозатора, поскольку при промышленном анализе концентрацию компонента обычно определяют прямым умножением высоты пика на калибровочный коэффициент. Если же определяют относительное содержание компонентов в смеси, то требования к воспроизводимости условий ввода пробы гораздо более умеренные.

Воспроизводимость условий ввода газо- и парообразных проб в значительной мере зависит от характера термостатирования дозатора. Для заданной точности анализа допустимые пределы изменения температуры можно определить из уравнения газового состояния.

Режим работы колонки. Правильный выбор колонки и режима ее работы имеет существенное значение не только для получения необходимой четкости разделения компонентов, но и для достижения требуемой точности количественных результатов. Выше отмечалось, что на форму хроматографического пика влияет размер пробы. При этом следует учитывать и длину колонки, поскольку

максимальная проба, при которой отсутствует перегрузка, пропорциональна корню квадратному из длины колонки.

Как было указано, высота пика h пропорциональна концентрации вещества. Однако при перегрузке эта линейная зависимость не выполняется, поскольку с увеличением объема пробы начинает увеличиваться ширина пика. Кроме того, при перегрузке ухудшается разделение пиков, а это отражается на точности результатов, особенно при определении примесей. Однако в ряде случаев все же приходится допускать перегрузку колонки, поскольку это способствует повышению чувствительности (см. гл. II). Следует учитывать также вид перегрузки, которая связана с размытием тыла вследствие нелинейности изотермы сорбции. Этот эффект проявляется в наибольшей степени при газо-адсорбционной хроматографии.

Искажение формы пика (правда, менее существенное) может быть связано с различной продолжительностью пребывания фронта и тыла элюционной полосы в колонке. Возникающая асимметрия пика зависит от соотношения между удерживаемым объемом и шириной пика.

На точность анализа сильно влияет стабильность режима работы хроматографической колонки. Так, нетрудно показать, что высота пика в значительной степени зависит от колебаний температуры. Действительно, при конечной десорбции из колонки концентрация, соответствующая максимуму пика, уменьшается в Γ_0 раз (общий коэффициент Генри Γ_0 соответствует температуре в момент десорбции максимума). Показано [1, 2], что изменение температуры колонки на 1°C ведет к изменению концентрации в максимуме на 2–3%. Площадь пика на хроматограмме в элюате при этом не изменяется, поскольку уменьшение высоты сопровождается соответствующим расширением полосы, однако контур пика несколько искажается, если изменение температуры происходит во время десорбции компонента.

В прецизионных анализах и при расчете по высоте пика термостатирование колонки (а также дозатора и коммуникаций) должно осуществляться [2] с точностью до $\pm 0,1\text{ K}$.

Значительное внимание следует также уделять постоянству расхода газа-носителя, в связи с чем возникает вопрос и о термостатировании расходомера.

По данным Кайзера [3], если расчет осуществляется на основе параметров, зарегистрированных на хроматограмме пиков, погрешность определения в лучшем случае составляет 20 отн. % для концентраций порядка 0,005%, 3 отн. % — для концентраций порядка 0,03% и около 1 отн. % для концентраций порядка 1–3%. Если же количественная обработка производится электронными приборами без использования показаний регистратора, то для диапазона концентраций выше 1% погрешность может быть снижена до 0,2–0,4 отн. %.

Чувствительность детектора. Наиболее существенные искажения вносит в хроматограмму детектор. Эти искажения обусловлены

чувствительностью и инерционностью, а также ограниченностью линейного динамического диапазона детектора. Чувствительность детектора определяется сигналом, отвечающим единичной концентрации компонента в газе-носителе, а также уровнем флуктуационных шумов. Отношение сигнала к фону характеризует обеспечиваемую детектором точность.

Чувствительность детектора может в значительной степени зависеть от природы определяемого компонента, в связи с чем вещества, присутствующие в смеси в равных концентрациях, дают на хроматограмме различные пики. Поэтому параметр пика следует умножить на соответствующий поправочный коэффициент, что позволяет получить приведенный параметр, не зависящий от природы компонента*.

Калмановский [4] вывел уравнения, характеризующие зависимость сигнала детектора от рабочих параметров колонки. Для концентрационного детектора, измеряющего концентрацию вещества в газе-носителе, сигнал $\varepsilon_{\text{с, макс}} \sim \sqrt{\alpha}$; сигнал детектора потокового типа $\varepsilon_{\text{л, макс}} \sim \alpha^{1/4}$. Таким образом, высота пика при использовании концентрационного детектора меньше зависит от скорости, чем при использовании потокового детектора.

Относительная ошибка определения времени удерживания для концентрационного детектора

$$\frac{\Delta t_{\text{уд}}}{t_{\text{уд}}} = 2\sqrt{3} \frac{D_{\text{эфф}} \sigma}{L \Gamma_0^2 \alpha^2} \quad (\text{V}, 8)$$

где δ — среднеквадратичное отклонение скорости.

Для потокового детектора формула та же, но числовой коэффициент равен $6\sqrt{3}$.

При выборе условий проведения процесса следует исходить из целесообразности работы в пределах линейности сигнала детектора, когда $A_{\text{с}}$ или $A_{\text{л}}$ постоянна.

Ошибка, обусловленная отклонениями от линейности, равна:

$$\varphi = \frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} = \sqrt{2} \frac{\Delta Q}{Q} \quad (\text{V}, 9)$$

где Q — площадь пика.

Таким образом, если верхней границей линейного диапазона считать точку $\varphi_0 = \Delta \varepsilon / \varepsilon_{\text{макс}} = 0,03$, то ошибка определения $\Delta Q/Q$ составит 2,1%.

Инерционность детектора также искажает форму пика. Как показал Шмаух [5], в этом случае основным параметром является отношение постоянной времени τ_0 к ширине пика τ . При значительной инерционности уменьшается высота регистрируемого пика и увеличивается его ширина, причем размытие тыла оказывается более существенным. Инерционностью детектора можно пренебречь, если

* Вопросы, связанные с определением поправочных коэффициентов, будут рассмотрены ниже.

$\tau_0/\tau_{0,5} = 0,085$ и расчет проводят по площади пика. Естественно, что в наибольшей степени инерционность детектора сказывается на форме первого пика.

Для получения требуемой точности измерения общая инерционность детектора и измерительной и регистрирующей системы не должна превышать 1—2 с*.

Регистрация сигнала. Чувствительность измерительной и регистрирующей системы, позволяющей получить хроматограмму непосредственно на ленте, определяет высоту пика h ; а также точность, связанную с уровнем флуктуаций. Существенное значение имеет и линейный динамический диапазон системы.

На точность анализа влияет как равномерность, так и скорость движения картограммы. Если расчет проводят по площади пика, то так как при меньшей скорости регистрируются узкие пики, в значительной степени увеличивается погрешность определения. Слишком большая скорость также далеко не всегда целесообразна. Однако если расчет ведут по высоте пика, то скорость перемещения ленты не играет существенной роли.

Выбор и расчет определяющего параметра пика

Как было отмечено, в качестве определяющих параметров пика используют высоту, площадь или произведение высоты на отрезок нулевой линии, соответствующий времени удерживания. Из приведенных выше соображений следует, что высоту пика целесообразно считать определяющим параметром только в том случае, если воспроизводимость размера пробы удовлетворительна, колонка практически не перегружена, температура и расход газа-носителя достаточно стабильны, если пользуются детектором концентрационного типа, а измерения проводят в линейной области детектора и системы измерения и регистрации. Кроме того, необходимо, чтобы инерционность детектора и системы измерения и регистрации была малой, а чувствительность и уровень флуктуаций детектора и системы измерения и регистрации были таковы, чтобы высоту пика можно было измерить с необходимой точностью. Очевидно, в этом случае калибровочные коэффициенты в значительной степени зависят от режима работы аппаратуры.

Площадь пика как определяющий параметр следует использовать, если стабилизирован расход газа-носителя и измерения проводят в линейной области детектора. Разумеется, и в этом случае чувствительность и уровень флуктуаций детектора и системы измерения и регистрации, а также скорость движения ленты должны обеспечивать необходимую точность измерения площади пика. Кроме того, должна быть малой инерционность детектора и системы измерения и регистрации, хотя допустима большая инерционность, чем для расчета по высоте пика. Таким образом, при расчете по пло-

* В случае скоростных анализов требуется меньшая инерционность.

щади пика требования к рабочим условиям менее жесткие, но одновременно существует ряд дополнительных источников ошибок.

Ошибки при планиметрическом определении площади связаны с характеристикой используемого планиметра (форма пика не играет роли). При определении площади пика путем вырезания и взвешивания бумаги возникают погрешности, обусловленные неточностью вырезания, ошибкой взвешивания и неоднородностью бумаги (последняя составляет 1,25% [6]). Форма пика в этом случае также не имеет значения. Для уменьшения ошибки перед вырезанием следует сделать по контуру (по средней его части) проколы тонкой иглой. При расчете путем умножения высоты пика h на его полуширину $\mu_{0,5}$ имеет значение форма пика. При этом к ошибкам приводит перегрузка колонки, так как соотношение

$$Q = 1,065 h \mu_{0,5} \quad (V,10)$$

справедливое для гауссовского распределения, уже не соблюдается. Кроме того, точность определения зависит от других факторов, приводящих к искажению формы пика. При расчете площади пика путем умножения высоты пика h на основание μ , («метод треугольника») точность расчета также зависит от формы пика. Кроме того, следует обратить внимание на правильность проведения касательных. Очевидно, этот метод применим только тогда, когда на сторонах пика имеются участки, близкие к прямолинейным.

Естественно, что при использовании указанных выше способов измерения площадей существенную роль играют субъективные факторы.

Применение интеграторов для определения площади пика вносит дополнительные погрешности, связанные с принципом их действия. Наиболее совершенным в настоящее время признан электронный интегратор.

Произведение высоты пика h на величину l для пиков, имеющих форму гауссовой кривой, пропорционально площади, однако коэффициенты пропорциональности различны для различных компонентов, поскольку они зависят от эффективного коэффициента диффузии $D_{эфф}$ (от ВЭТТ). Преимуществом использования величины hl является то, что значение l больше μ и, таким образом, может быть более точно измерено для узких пиков. Как показало сравнение различных методов количественной интерпретации, проведенное Туркельтаубом с сотр. [7], для смеси бензола и гексана метод, основанный на использовании произведения высоты пика на удерживаемый объем (с учетом поправочных коэффициентов), дает наиболее удовлетворительные результаты.

Определение параметров пиков при неполном разделении, частичной регистрации и нелинейности показаний

Неполное разделение, естественно, вносит искажения в контуры пиков и сказывается на точности количественных результатов анализа. Высоту пика целесообразно использовать в качестве

определяющего параметра в тех случаях, когда влияние соседнего пика на эту величину несущественно. Если таким пределом считать изменение высоты пика на 1%, то допустимая четкость разделения K для близких по размерам пиков равна примерно 0,65. При менее полном разделении следует вводить соответствующие поправки.

Поскольку ширины соседних пиков достаточно близки, отношение высот обычно характеризует соотношение между количествами плохо разделяющихся компонентов, и при близких значениях коэффициента диффузии большую точность дает использование величины h .

Планиметрирование при неполном разделении дает наиболее точные результаты лишь в том случае, если высоты пиков одинаковы.

Аналогичные результаты получаются при использовании интеграторов и при взвешивании вырезанных пиков (границей их считается перпендикуляр, опущенный из точки минимума между пиками).

Расчет площади пика путем умножения высоты на полуширину следует применять лишь тогда, когда оба множителя не искажаются влиянием соседнего пика. Если искажение наблюдается, то вместо полуширины можно использовать ширину, измеренную на той высоте, на которой влияние соседнего пика не сказывается [8]. Тогда (см. уравнение (1,70))

$$Q = 1,65 h \mu_{0,5} \quad (V,11)$$

или

$$Q = 2,71 h \mu_{0,9}$$

и т. д.

Если пик достаточно широк и высота его не искажена, то из точки максимума следует опустить перпендикуляр, на высоте $h/2$ определить ширину половины пика, не искаженной соседним компонентом, и затем удвоить полученное значение. При искажении высоты пика влиянием соседнего компонента можно использовать и метод последовательных приближений [9].

Можно также построить линейную зависимость $t_{y,d}$ от $\mu_{0,5}$ и умножить полуширину частично разделенного пика, определенную графически, на соответствующее значение h . Такой метод применяют и при достаточно полном разделении, если хроматограмма включает очень узкие пики.

Если высота пика не искажается, площадь можно вычислить по уравнению:

$$Q = 1,065 \mu_{0,5} y \cdot \exp \left(- \frac{x^2}{0,36 \mu_{0,5}^2} \right) \quad (V,12)$$

где x и y — координаты точки контура пика, которые также не искажаются влиянием соседнего компонента [10].

Из последнего уравнения следует также возможность расчета площадей частично регистрируемых («зашкаленных») пиков [11]. Высота пика может быть определена по следующему уравнению

$$\lg h = \lg y + 1,204 \frac{x^2}{\mu_{0,5}^2} \quad (V,13)$$

Такой метод применяют и при достаточно полном разделении, если хроматограмма включает очень узкие пики. Погрешность такого метода достигает 6 отн. %.

Кайзер [3] на основе работы Симса [12] предложил метод расчета площадей пиков при перегрузке ионизационного детектора, т. е. при уменьшении высоты пика вследствие нелинейности показаний. К концу пика проводят касательные и определяют основание μ_h , а также ширину μ_h на высоте h (рис. V,1). Площадь пика равна:

$$Q = \frac{\mu_h^2 h}{2(\mu_h - \mu_0)} + 3\% \quad (V,14)$$

Методы расчета хроматограмм

Точность количественного хроматографического анализа в значительной степени определяется выбором наиболее рационального метода расчета концентрации веществ. Основными методами получения количественных результатов являются метод абсолютной калибровки, метод внутренней нормализации и метод внутреннего стандарта.

Метод абсолютной калибровки основан на использовании зависимости высоты или площади пика от количества q соответствующего вещества в смеси. Эту зависимость определяют экспериментально, разделяя искусственные смеси, и выражают либо графически в координатах h (или Q) — c_i (или q_i), либо с помощью коэффициента k_i , используемого в уравнениях:

$$c_i = k_Q \frac{Q}{q} 100 \quad (V,15)$$

или

$$c_i = k_h \frac{h}{q} 100 \quad (V,16)$$

где c_i — концентрация, %.

Естественно, что эти коэффициенты можно применять лишь в линейной области детектора. Кроме того, они неприменимы в условиях перегрузки колонки.

Калибровку можно проводить при исследовании одинаковых количеств смесей разного состава или неравных количеств одной и той же смеси. В последнем случае, если определяющим параметром является высота пика, перегрузка колонки недопустима.

Метод абсолютной калибровки довольно прост, но точность его в значительной степени зависит от постоянства режима (особенно при расчетах по высоте пика) и тщательности приготовления и анализа

эталонных смесей. Одним из основных условий получения указанного методом достаточно точных результатов является воспроизводимость размера пробы.

Метод абсолютной калибровки особенно широко применяют при определении одного или нескольких компонентов смеси, в частности при использовании хроматографа для регулирования режима технологического процесса по содержанию в продуктах одного вещества или небольшого числа веществ. Точность определения при этом достаточно велика, так как режим колонок промышленных хроматографов весьма стабилен, а высоты пиков при нормальной работе промышленной установки изменяются в небольшом интервале. Этот метод является основным при определении микропримесей (см. гл. VII).

Метод внутренней нормализации основан на определении соотношений между концентрациями компонентов смеси. Поэтому необходимым условием определения содержания какого-либо вещества в смеси является регистрация всех компонентов. Расчет состоит в приведении к 100% суммы приведенных площадей, высот или произведений hI всех пиков хроматограммы. Для этого используют формулу:

$$c_i = \frac{K_i Q_i}{\sum_1^n K_i Q_i} \cdot 100 \quad (V.17)$$

где K_i — коэффициент, определяемый чувствительностью детектора к данному компоненту.

Аналогичным образом рассчитывают значение c_i по высотам пиков, с той лишь разницей, что коэффициенты существенно зависят от режима разделения. В меньшей степени режим разделения сказывается на результатах расчета при использовании произведений hI . Однако здесь, строго говоря, поправочный коэффициент должен быть равен $K_i \sqrt{H_i}$, где H_i — ВЭТТ, отвечающая i -му пику. Поэтому рекомендуется либо экспериментально определять поправки для каждого компонента, либо строить график $t_{уд} - \mu_{0.5}$, определять $\mu_{0.5}$ и провести расчет по уравнению (V.17), считая $Q_i = h\mu_{0.5}$.

В зависимости от выбора поправочных коэффициентов рассчитанное содержание компонента можно выразить в весовых или мольных процентах.

Достоинство метода внутренней нормализации заключается в том, что искажения, имеющиеся в одинаковой степени у всех пиков, в конечном счете не влияют на точность результатов. Ошибки связаны с постепенным изменением режима в процессе анализа.

Метод нормализации площадей при использовании большинства детекторов часто не требует специальной калибровки, так как калибровочные коэффициенты для многих веществ приведены в литературе [13—30]. Для быстрого определения величины $K_i Q_i$ (приведенной площади пика) можно использовать номограмму, изображенную на рис. V.2.

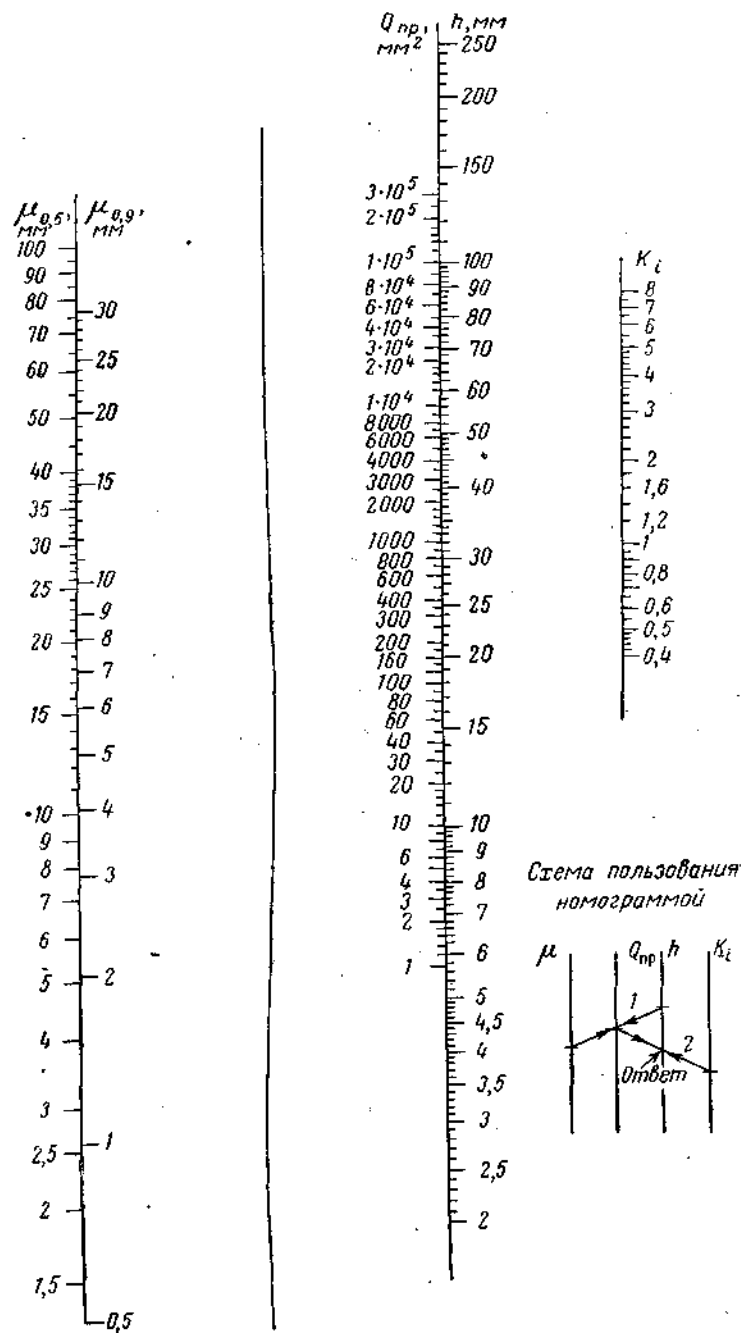


Рис. V.2. Номограмма для определения приведенной площади пика $Q_{пр} = K_i K_0 h \mu_0$ (K_i — поправка на чувствительность детектора; h — высота пика; μ_0 — ширина пика на высоте $0h$; K_0 — коэффициент, зависящий от θ).

Часто приходится исследовать весьма сложные смеси, разделение которых возможно только при использовании многоступенчатых схем анализа. Очевидно, при переключении секций скорость газаносителя может изменяться. В этом случае при работе с концентрационным детектором площадь пика следует умножать на поправочный коэффициент и на объемную скорость газаносителя в момент элюирования соответствующего компонента. Метод нормализации по произведению высоты пика на время удерживания в данном случае неприменим. Если на первой ступени смесь разделяется на фракции, которые разделяют затем на отдельные компоненты на колонках второй ступени, целесообразно использовать метод двойной внутренней нормализации [31]. При этом приведенную площадь пика i -го компонента определяют по формуле:

$$Q_{пр\ i} = \frac{K_i Q_i \sum_1^n Q_i}{\sum_1^n Q_i} \quad (V,18)$$

где Q_i — площадь пика i -го компонента на хроматограмме второй ступени разделения; $\sum_1^n Q_i$ и $\sum_1^n Q_i$ — суммы площадей пиков, принадлежащих фракции, направляемой на вторую ступень, на хроматограммах после первой и второй ступеней соответственно.

Содержание компонента (в %) определяют по формуле:

$$c_i = \frac{Q_{пр\ i}}{\sum_1^n Q_{пр\ i}} 100 \quad (V,19)$$

Метод внутреннего стандарта, впервые примененный Реем [32], основан на введении в анализируемую смесь определенного количества стандартного вещества. Содержание i -го компонента анализируемой смеси (в вес. %) вычисляют по формуле:

$$c_i = \frac{K_i Q_i}{K_{ст} Q_{ст}} 100r \quad (V,20)$$

где K_i и $K_{ст}$ — поправочные коэффициенты к площадям пиков компонента и внутреннего стандарта, зависящие от чувствительности детектора; Q_i и $Q_{ст}$ — площади соответствующих пиков; r — отношение массы внутреннего стандарта к массе анализируемой смеси (без стандарта).

В качестве определяющего параметра можно использовать также высоту пика.

Указанный метод позволяет проводить расчеты и в тех случаях, когда на хроматограмме отсутствуют пики некоторых компонентов анализируемой смеси. Основная трудность заключается в выборе и точной дозировке стандартного вещества, причем последнее особенно ощутимо при анализе газовых смесей.

Вещество, используемое в качестве внутреннего стандарта, не должно входить в состав исследуемой смеси. Кроме того, пик стандарта должен практически полностью отделяться от остальных пиков. Стандарт должен быть стабильным при температуре опыта, а физико-химические свойства его — близки к свойствам компонентов анализируемой смеси (в этом случае отношение калибровочных коэффициентов к площадям пиков для компонента и стандарта будет близко к единице). Если вещество, используемое в качестве стандарта, входит в состав исследуемой смеси [33, 34], то анализ проводят дважды: без стандарта и с добавкой стандарта. Если Q_1 и Q_1' — площади пиков вещества, принятого в качестве стандарта, на первой и второй хроматограммах, Q_2 и Q_2' — соответственно площади пиков какого-либо другого компонента анализируемой смеси, то содержание вещества 1 (в %) в исследуемой смеси равно:

$$c_1 = \frac{Q_1'}{(Q_2/Q_2') Q_1' - Q_1'} 100r \quad (V,21)$$

Определение поправочных коэффициентов

Поправочный коэффициент K к определяющему параметру пика зависит от выбранного метода расчета хроматограммы. В соответствии с этим существуют абсолютные коэффициенты, выражающие соотношение между параметром пика и концентрацией компонента в смеси определенного объема (или абсолютным количеством компонента), и относительные коэффициенты, умножение на которые определяющего параметра позволяет вычислить приведенное значение параметра, зависящее не только от природы компонента, но часто и от режима разделения.

Абсолютные поправочные коэффициенты используют при расчете хроматограмм методом абсолютной калибровки. Их значение зависит от условий проведения хроматографического процесса, поэтому калибровку нужно проводить в тех же условиях, что и разделение анализируемой смеси. Для достаточно точной калибровки должно быть исследовано не менее десяти эталонных смесей.

Сверак и Райзер [35] при калибровке по площади использовали поправочный коэффициент, не зависящий от скорости газаносителя V_a , объема анализируемой смеси $V_{пр}$, скорости ленты регистратора B_2 , чувствительности регистратора B_1 , и определяли концентрацию компонента по формуле:

$$c_i = k \frac{V_a}{V_{пр} B_1 B_2} 100 \quad (V,22)$$

Соотношение (V,22) справедливо лишь при использовании концентрационного детектора.

Относительные поправочные коэффициенты используют при расчете хроматограмм методом внутреннего стандарта и методом внутренней нормализации. Если в качестве определяющего параметра

выбрана площадь пика, то коэффициенты в большинстве случаев очень мало зависят от условий разделения. Относительные поправочные коэффициенты определяют на основании анализов бинарных смесей какого-либо компонента, выбранного в качестве стандарта, с остальными. Для стандартного вещества поправочный коэффициент принимается равным единице. Можно использовать калибровочные смеси и из большего числа веществ, однако точность определения поправочных коэффициентов при этом может понизиться.

Расчет выполняют по формулам

$$K_Q = \frac{c_i}{c_{ст}} \cdot \frac{Q_{ст}}{Q_i} \quad (V,23)$$

или

$$K_h = \frac{c_i}{c_{ст}} \cdot \frac{h_{ст}}{h_i} \quad (V,24)$$

Достаточную точность можно обеспечить, используя пятьдесят калибровочных смесей каждого из компонентов, охватывающих диапазон изменения их концентраций в анализируемых смесях. При этом следует обращать серьезное внимание на линейность сигнала детектора: в пределах линейности отклонение от среднего значения K вызвано ошибками определения, за пределами линейности происходит закономерное изменение K .

Следует отметить, что поправочные коэффициенты могут быть как весовыми, так и мольными, в зависимости от выражения концентрации определяемого компонента. Зная мольные поправочные коэффициенты K_m , можно определить весовые K_v из уравнения:

$$\frac{M_i}{M_{ст}} = \frac{K_v i / K_{v, ст}}{K_m i / K_{m, ст}} \quad (V,25)$$

Так как для стандарта $K_{v, ст} = K_{m, ст} = 1$, то

$$\frac{M_i}{M_{ст}} = \frac{K_v}{K_m} \quad (V,26)$$

Поскольку относительные поправочные коэффициенты к площадям пиков мало зависят от параметров процесса*, было проведено их табулирование (см. табл. 22—25 *Приложения*). Кроме того, были установлены определенные закономерности изменения K с изменением строения определяемых веществ.

Поправочные коэффициенты при работе с катарометром. На ранней стадии развития количественной газовой хроматографии, когда катарометр был практически единственным детектирующим устройством, считалось, что результаты расчета хроматограмм, проведенного методом внутренней нормализации площадей пиков без введения поправочных коэффициентов, соответствуют мольному

* Было показано, что поправочные коэффициенты не изменяются при переходе от изотермического разделения к хроматографии с программированием температуры.

содержанию компонентов в смесях. Существовало также мнение [36], что этот метод расчета позволяет определить весовой состав смеси. В настоящее время установлено, что методом внутренней нормализации площадей пиков можно определить концентрацию компонентов, близкую к весовой, лишь при анализе веществ сходного строения, хотя и в этом случае точность может быть недостаточной.

Первые работы, посвященные определению поправочных коэффициентов к площадям пиков, были выполнены Месснером, Рози и Аргабрайтом [16], а также Рози и Гробом [21]. Для членов одного гомологического ряда было предложено определять мольные поправочные коэффициенты относительно бензола по формуле:

$$\frac{100}{K_m} = A + BM \quad (V,27)$$

где A и B — константы; M — молекулярный вес.

Было показано, что значения коэффициентов практически не изменяются при десятикратном изменении концентрации, а также не зависят от типа катарометра. Установлено, в частности, что для циклических углеводородов $1/K_m$ меньше, чем для парафиновых; и для орто-изомеров эта величина ниже, чем для остальных изомеров. Из парафиновых углеводородов с одинаковым числом углеродных атомов в молекуле вещества нормального строения характеризуются максимальным значением $1/K_m$.

Иогансен и др. [15] показали, что при определении углеводородов с использованием в качестве газа-носителя водорода или гелия величина $1/K_m$ прямо пропорциональна молекулярному весу в степени $2/3$. Были найдены и другие закономерности, связывающие поправочные коэффициенты с физико-химическими свойствами веществ. Так, для членов данного гомологического ряда установлена линейная зависимость между $100/K_m$ и молекулярной рефракцией [37].

Представляет интерес использование зависимости между $1/K_m$ и $\lg V_{отн}$, также линейной в пределах данного гомологического ряда. Для идентификации веществ можно использовать график зависимости между удерживаемыми объемами на двух фазах различной полярности. Применение такого совмещенного графика (рис. V,3) позволяет одновременно провести качественную и количественную расшифровку хроматограмм. Так, относительные удерживаемые объемы одного из компонентов анализируемой смеси на колонках с октадеканом и бензилдифенилом составляют соответственно 3,49 и 2,94. Эти координаты на правой части графика соответствуют прямой для парафинового ряда. Проведя параллельно оси абсцисс прямую до пересечения с линией парафинов на левой части графика, находят значение $100/K_m$ для определяемого соединения. Эта величина равна 129,5. График зависимости удерживаемого объема от температуры кипения указывает на то, что интересующее нас соединение является 2,2,3-триметилбутаном, для которого $100/K_m = 129$. Таким образом, предложенный метод позволяет проводить

количественную обработку полученных данных без предварительного качественного анализа.

Простой и точный метод расчета $1/K_m$ основан на использовании инкрементов для структурных групп молекул или подтипов связей (по аналогии с расчетом индексов удерживания). Ниже приведены значения A_{ij} для алканов:

Постоянная	...	A_{12}	A_{13}	A_{14}	A_{22}	A_{23}	A_{24}	A_{33}	A_{34}
Значение постоянной	33,1	26,8	24,8	18,9	11,1	7,7	9,4	1,1	

При помощи этих постоянных можно определить значения $100/K_m$ (относительно бензола) по формуле, аналогичной формулам для

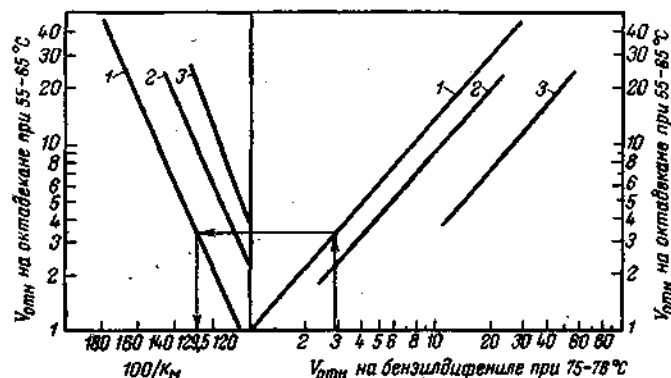


Рис. V.3. Совмещенный график для качественной и количественной расфировки хроматограмм:

1 — парафины; 2 — олефины; 3 — алкилбензолы. Значения относительных удерживаемых объемов взяты из работы [38].

определения физико-химических свойств веществ по методу Татевского [39]:

$$\frac{100}{K_m} = \sum n_{ij} A_{ij} \quad (V.28)$$

где n_{ij} — число связей данного подтипа (см. гл. IV).

Например, в молекуле 2,4-диметилпентана имеются четыре связи между первичными и третичными и две связи между вторичными и третичными атомами углерода. Таким образом:

$$\frac{100}{K_m} = 4A_{13} + 2A_{23} = 4 \cdot 26,8 + 2 \cdot 11,1 = 129,4$$

Экспериментальное значение $100/K_m$, полученное Месснером и др., составляет 129.

Татевский показал также, что разность значений физико-химической характеристики для нормальных и разветвленных углеводородов можно рассчитать по инкрементам связей G_{ij} . Эта зависимость справедлива и при определении $1/K_m$:

$$\frac{1}{K_m(\text{развет})} = \frac{1}{K_m(\text{норм})} - \Delta \frac{1}{K_m} \quad (V.29)$$

и

$$\Delta \left(\frac{100}{K_m} \right) = \sum n_{ij} G_{ij} \quad (V.30)$$

Ниже приведены значения G_{ij} для алканов:

Постоянная	...	G_{12}	G_{14}	G_{23}	G_{24}	G_{33}	G_{34}
Значение постоянной	1,6	1,2	3,1	4,1	0	6	

Для иллюстрации возможности определения $1/K_m$ по инкрементам составляющих молекулу групп были проведены соответствующие расчеты для спиртов. Ниже приведены значения групповых инкрементов для спиртов:

Группа	...	$-\text{CH}_2$	$>\text{CH}_2$	$-\text{CH}$	$-\text{C}-$	$-\text{OH}$
Инкремент	...	17,6	11,0	6,6	1,4	44

Если в качестве газа-носителя использовать азот или воздух, теплопроводность которых гораздо ближе к теплопроводности анализируемых веществ, чем теплопроводность водорода или гелия, то при количественном определении низкокипящих углеводородов сталкиваются с дополнительными затруднениями, обусловленными зависимостью поправочных коэффициентов от температуры. При этом может измениться не только значение, но и знак сигнала детектора (это, в частности, наблюдается для углеводородов C_2). Кроме того, коэффициент чувствительности зависит от концентрации вещества. В связи с указанными обстоятельствами при определении K для низкокипящих углеводородов целесообразно проводить предварительную калибровку и обязательно в том же режиме, что и последующий анализ. Приведенные в литературе [15] данные, как указывают сами авторы, справедливы лишь в пределах 20—50 °C при использовании катарометров с термисторами. С повышением молекулярного веса анализируемых углеводородов температурная зависимость коэффициентов уменьшается, что позволяет применять имеющиеся данные в более широком интервале температур [22].

Если между колонкой и детектором находится устройство, позволяющее осуществить конверсию отделенного вещества до водорода, двуокиси углерода или метана, то количественная интерпретация хроматограмм в значительной степени упрощается. Так, при конверсии до двуокиси углерода или метана

$$K_B = \frac{M_{\text{нст}}}{M_{\text{ст}^2\text{и}}} \quad (V.31)$$

Поправочные коэффициенты к площадям пиков для пламенно-ионизационного детектора в значительно большей степени, чем для катарометра, зависят от структуры молекулы компонента. Кроме того, интенсивность сигнала детектора зависит от его конструкции и режима. Поэтому использование приведенных в литературе значений K вносит определенные погрешности в результаты анализа.

Однако поправочный коэффициент в этом случае также можно вычислить на основании физико-химических свойств вещества. Так, для гомологических рядов установлена линейная зависимость величины $1/K_m$ от числа атомов углерода в молекуле. Интересно отметить, что атом углерода, связанный в молекуле с кислородом или азотом, не вносит вклада в сигнал пламенно-ионизационного детектора, поскольку этот атом не участвует в процессе горения.

Бредель [40] показал, что для углеводородов справедливо соотношение:

$$Q = t_{уд} (A n_C + B) \quad (V.32)$$

где A и B — коэффициенты, различные для разных колонок.

Приближенное значение K_b можно определить по уравнению (V.31) [41]. Если стандартом является бензол, то

$$K_b = 0.0769 \frac{M_t}{n_t} \quad (V.33)$$

Весовые поправочные коэффициенты к площадям пиков для ионизационного детектора и плотномера. При анализе жидких алифатических и циклических углеводородов на хроматографе с β -ионизационным детектором значения K_b для них близки. Однако разброс данных требует предварительной калибровки. Аналогичное явление наблюдается и при анализе других веществ.

Наиболее удобный для количественного анализа детектор — плотномер, поскольку при его использовании площадь пика зависит практически лишь от количества (q) и молекулярного веса (M_t) компонента [42]:

$$Q = p_n q_i \left(\frac{M_t - M_0}{M_t} \right) \quad (V.34)$$

где M_0 — молекулярный вес газа-носителя; p_n — константа прибора.

Поправочный коэффициент

$$K_b = \frac{M_t (M_{ст} - M_0)}{M_{ст} (M_t - M_0)} \quad (V.35)$$

Оценка точности и воспроизводимости результатов хроматографического анализа

Точность и воспроизводимость результатов анализа можно оценить с помощью обычных приемов, используемых в математической статистике [3, 43, 44]. В тех случаях, когда состав исследуемой смеси заранее известен, относительную ошибку определяют как $[(a - x_i)/a] 100\%$, где a и x_i — соответственно истинное и экспериментальное значения определяемой величины (в частности, концентрация компонента смеси).

В тех случаях, когда отсутствуют эталонные смеси, определяют относительную погрешность воспроизводимости: $[(\bar{x} - x_i)/\bar{x}] \cdot 100\%$,

где $\bar{x}$ — среднее арифметическое из результатов нескольких параллельных определений.

Среднюю квадратичную погрешность определения (стандартное отклонение), характеризующую разброс данных *, рассчитывают как

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n x_i)^2}{n}}{n-1}} \quad (V.36)$$

где n — число определений; x_i — результат i -го единичного определения.

Обычно среднюю квадратичную погрешность определяют в относительных процентах как $(\sigma/\bar{x}) 100\%$. Величина σ^2 называется дисперсией.

Поскольку погрешность единичного измерения может быть выше величины σ , при разработке методики анализа необходимо определять доверительный интервал среднего значения $\bar{x} \pm \Delta\bar{x}$. Величину $\Delta\bar{x}$ рассчитывают по уравнению:

$$\Delta\bar{x} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \cdot t(P, f) \quad (V.37)$$

Коэффициент нормированных отклонений $t(P, f)$ определяют по соответствующей таблице [43] в зависимости от величины n ($f = n - 1$) и принимаемой обычно равной 0,95 степени надежности (вероятности) P (см. табл. 26 Приложения).

Пусть результаты параллельных анализов (x_i) компонента смеси дают следующие результаты (в %): 15,45; 15,20; 14,93; 15,32. Среднее арифметическое составляет $\bar{x} = 15,22$. Величина $\sigma_{ст}$, рассчитанная по уравнению (V.36), равна 0,21. По таблице значений $t(P, f)$ для $f = 3$ и $P = 0,95$ значение $t(P, f)$ равно 3,18. Отсюда $\Delta\bar{x} = (0,21/\sqrt{4}) 3,18 = 0,33$ и результаты анализа должны быть записаны как $(15,22 \pm 0,33)\%$ при $P = 0,95$.

В заключение главы отметим, что вопросы автоматической обработки результатов хроматографического анализа детально рассмотрены в литературе [45], где описаны специализированные вычислительные устройства для обработки хроматографической информации, а также освещены проблемы использования цифровых вычислительных машин в комплексе с хроматографами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ногл О., Schwenk U., Nachenberg H. Brennstoff-Chem. 1958, Bd. 39, № 21/22, S. 336—343.
2. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. Газовая хроматография. М., Гостоптехиздат, 1962. 442 с.

* Аналогично ширина пика $\sigma_{ст}$ (см. гл. I) характеризует разброс точек гауссовой кривой.

3. Kaiser R. Chromatographie in der Gasphase. Bd. IV. Quantitative Auswertung. Mannheim. Bibliographisches Institut, 1965. 278 S.
4. Калмаковский В. И., Фесенко Е. П. В кн.: Газовая хроматография. Серия «Энергетическое и технологическое использование газа». М., ГОСИНТИ, 1961, с. 58—74; Калмаковский В. И. Диссертация. Дзержинск, 1964.
5. Schmauch L. J. Anal. Chem., 1959, v. 31, № 2, p. 141—146.
6. Janak J. J. Chromatogr., 1960, v. 3, № 4, p. 308—312.
7. Туркельгауб Н. М. и др. Зав. лаб., 1960, т. 26, № 10, с. 1075—1080.
8. Жуковичский А. А. и др. ДАН СССР, 1958, т. 123, № 6, с. 1037—1040.
9. Bartlett J. C., Smith D. M. Canad. J. Chem., 1960, v. 38, № 11, p. 2057—2065.
10. Андреев Л. В. и др. Усп. хим., 1965, т. 34, № 5, с. 920—948.
11. Руденко Б. А., Нараян А. А., Кучеров В. Ф. ЖАХ, 1968, т. 23, № 1, с. 114—122.
12. Sims R. P. A. J. Chromatogr., 1962, v. 8, № 4, p. 538—540.
13. Van de Graats F. Gas Chromatography. Ed. by D. H. Desty. London. Butterworths, 1958, p. 262—271.
14. Kaiser R. Chromatographie in der Gasphase. Bd. III. Tabellen. Mannheim. Bibliographisches Institut, 1962. 216 S.
15. Иогансен А. В., Кудрявцева Н. А., Лулова Н. И. В кн.: Газовая хроматография. Серия «Энергетическое и технологическое использование газа». М., ГОСИНТИ, 1961, с. 32—39.
16. Messner A. E., Rosie D. M., Argabright P. A. Anal. Chem., 1957, v. 29, p. 1164—1167.
17. Svejanovich G. J. Anal. Chem., 1962, v. 34, № 6, p. 654—657.
18. Kaiser R. Z. anal. Chem., 1962, Bd. 189, № 1, S. 1—15.
19. Lepley A. R. Anal. Chem., 1962, v. 34, № 3, p. 322—325.
20. Hoffman E. G. Anal. Chem., 1962, v. 34, № 10, p. 1216—1222.
21. Rosie D. M., Grob R. L. Anal. Chem., 1957, v. 29, № 9, p. 1263—1264.
22. Jamieson G. R. J. Chromatogr., 1960, v. 3, № 5, p. 464—470, 494—496; v. 4, № 5, p. 420—422; 1962, v. 8, № 4, p. 544—546; 1964, v. 15, № 2, p. 260—262.
23. Halasz I., Schneider W. Anal. Chem., 1961, v. 33, № 8, p. 978—982.
24. Desty D. H., Geach C. J., Goldup A. Gas Chromatography 1960. Ed. by R. P. W. Scott. London. Butterworths, 1960, p. 46—64.
25. Simmons M. C., Richardson D. B., Dvoretzky J. Gas Chromatography 1960. Ed. by R. P. W. Scott. London. Butterworths, 1960, p. 211—223.
26. Grob R. L. e. a. J. Chromatogr., 1960, v. 3, № 6, p. 545—552.
27. Böttcher C. J. L., Clemons C. F. G., van Gent C. M. J. Chromatogr., 1960, v. 3, № 6, p. 582—584.
28. Condon R. D., Scholly P. R., Averill W. Gas Chromatography 1960. Ed. by R. P. W. Scott. London. Butterworths, 1960, p. 31—45.
29. Baumann F., Olund A. A. J. Chromatogr., 1962, v. 9, № 4, p. 431—438.
30. Dietz W. A. J. Gas Chromatogr., 1967, v. 5, № 1, p. 68—73.
31. Вигдергауз М. С. и др. «Нефтехимия», 1962, т. 2, № 1, с. 3—8.
32. Ray N. H. J. Appl. Chem., 1954, v. 4, № 1, p. 21—26, 82—85.
33. Kaiser R. Gas-Chromatographie. Leipzig. Akad. Verlag, Geest & Portig, 1960, 223 S.
34. Березкин В. Г. и др. В кн.: Газовая хроматография. М., НИИТЭХим, 1964, № 2, с. 25—29.
35. Sverak J., Reiser P. L. Mikrochim Acta, 1958, № 1, p. 159—168.
36. Browning L. C., Watts J. O. Anal. Chem., 1957, v. 29, № 1, p. 24—27.

37. Андреев Л. В., Уткина Т. А., Вигдергауз М. С. ЖФХ, 1965, т. 39, № 10, с. 2525—2529.
38. Desty D. H., Whuman B. H. F. Anal. Chem., 1957, v. 29, № 3, p. 320—329.
39. Гатевский В. М. Химическое строение углеводов и закономерности в их физико-химических свойствах. М., Изд. МГУ, 1953. 320 с.
40. Bredel H. Abhandl. der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Kl. für Chem., Geol. u. Biol., 1959, № 9, S. 215—242.
41. Ongkiehong L. Gas Chromatography 1960. Ed. by R. P. W. Scott. London. Butterworths, 1960, p. 7—15.
42. Phillips T. R. J. Chromatogr., 1961, v. 5, № 2, p. 131—135.
43. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. Пер. с нем. под ред. В. В. Налимова. М., «Мир», 1969. 247 с.
44. Дискаина Д. Е. В кн.: Успехи газовой хроматографии. Казань, 1969, вып. 1, с. 91—100.
45. Гуревич А. Л., Коломыцев Л. А., Русинов Л. А. Автоматизация обработки хроматографической информации. М., «Энергия», 1973, 112 с.
- 46*. Barry E. F., Rosie D. M. J. Chromatogr., 1971, v. 59, № 2, p. 269—279; v. 63, № 2, p. 203—210.
47. Carson J. W., Legé G., Young J. D. J. Chromatogr. Sci., 1973, v. 11 № 10, p. 503—508.

* Ссылки 46, 47 см. в Приложении.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ

Выбор конкретных условий проведения хроматографического анализа определяется тремя основными факторами: а) составом анализируемой смеси; б) поставленной аналитической задачей и в) имеющейся аппаратурой. К настоящему времени опубликовано несколько тысяч методик хроматографического анализа, однако ими нельзя ограничиваться, во-первых, в связи с непрерывным ростом числа аналитических задач, а во-вторых, потому, что разработка новых сорбентов, новых вариантов анализа и новых детектирующих устройств в свою очередь требует дальнейшего увеличения аналитических возможностей газовой хроматографии и «привязки» ее к конкретным объектам, т. е. разработки новых методик. Ниже будут рассмотрены лишь основные особенности анализа веществ различных классов и изложены отдельные методики, представляющиеся наиболее важными. Подробные данные о применении газовой хроматографии для исследования различных объектов имеются в специальных монографиях. Сюда относятся применение газовой хроматографии для исследования газов [1], вредных веществ в воздухе [2], нефти и продуктов ее переработки [3, 4], пищевых продуктов [5], хелатов металлов [6], работы по использованию этого метода в биологии и медицине [7, 8], химии древесины [9], химии полимеров [10] и т. д.

Анализ легких газов

К легким газам в хроматографии относят водород, азот, кислород, элементы нулевой группы периодической таблицы, а также метан, окись и двуокись углерода. Определение состава смесей, включающих эти газы, необходимо при анализе воздуха; нефтяных, болотных и рудничных газов; продуктов радиоактивного распада, производства редких газов и продуктов электролиза; газов, растворенных в металлах, в крови; газов, выдыхаемых человеком, и многих других смесей. Для хроматографического разделения таких смесей необходимы сильные адсорбенты типа активированных углей, силикагелей, алюмогелей и молекулярных сит. Однако вследствие очень

высокого давления пара и примерно одинаковых размеров молекул разделить некоторые пары веществ даже на колонке с молекулярным ситом удается лишь при весьма низких температурах. Кроме того, вследствие сорбции газа-носителя может происходить изменение свойств адсорбента по отношению к разделяемым веществам, и, таким образом, природа подвижной фазы оказывает влияние на селективность колонки и форму регистрируемых пиков [11].

В качестве детектора при анализе таких систем обычно используют катарометр. Правда, в последнее время все шире применяют высокочувствительные детекторы ионизационного типа, пригодные для определения веществ с высокими потенциалами ионизации.

Изотопы и изомеры водорода.

Одним из преимуществ газовой хроматографии является возможность определения наиболее легких из встречающихся в природе веществ — изотопов и спиновых изомеров водорода. Смесь из H_2 , HD и D_2 разделяли на колонке с активированной окисью алюминия (адсорбент обрабатывали [12] раствором $FeCl_3$ в соляной кислоте, нагревали и нейтрализовали гидроокисью аммония, либо активировали [13] при $450^\circ C$ в течение недели в потоке гелия при $-196^\circ C$). Глюкауф и Кит [14, 15] для разделения водорода и дейтерия, а также водорода, дейтерия и трития использовали колонку длиной 44 см с нанесенной на асбест палладиевой чернью. Имеются и другие работы, посвященные разделению изотопов водорода на колонках с молекулярными ситами и окисью алюминия при низких температурах [11, 16—19]. Разделение смеси дейтероводорода и спиновых изомеров водорода и дейтерия осуществили Монке и Зафферт [20]. Они использовали стеклянную капиллярную колонку с внутренним диаметром 0,27 мм, которую обрабатывали водным раствором аммиака и кондиционировали при $170^\circ C$ в течение 70 ч. Длина колонки 80 м, температура разделения $-196^\circ C$, расход газа-носителя (неона) 2 мл/мин, детектор — микрокатарометр. Полученная хроматограмма приведена на рис. VI.1. Аналогичную смесь разделяли на колонке со стеклянными микросферами [21].

Ряд работ посвящен разделению изомеров других элементов: неона [22], азота [23], кислорода [24], криптона и ксенона [25] (другие ссылки см. в обзоре [11]).

Трудноразделяемые пары. Применение молекулярных сит решило проблему разделения смеси кислорода и азота. Для разделения такой смеси достаточно иметь колонку длиной 1—2 м, термостатированную при комнатной или повышенной температуре. При использовании в качестве сорбента угля или силикагеля необходимо



Рис. VI.1. Хроматограмма смеси изотопов и изомеров водорода [20]:

1 — гелий; 2 — параводород; 3 — ортоводород; 4 — HD; 5 — ортодейтерий; 6 — парадейтерий.

применять длинные колонки и работать при низких температурах. Разработана методика [26] разделения смеси кислорода и азота на колонке с силиконовым маслом на хромсорбе, однако необходимая длина сорбционного слоя достигает в этом случае 15 м. При -78°C неподвижными фазами могут служить гептан и ацетон [27].

Для определения газов, растворенных в стали, разработан метод [28], по которому кислород переводят в окись углерода и смесь ее с азотом разделяют на хроматографической колонке.

Смесь кислорода и аргона хроматографируют [29] на длинной колонке, заполненной молекулярным ситом 5А, или короткой колонке [30], термостатированной при -80°C . Жуховицкий и др. [31]

использовали в качестве неподвижной фазы кровь, которая селективно удерживает кислород и тем самым обеспечивает его отделение от других газов. Янак и Крейчи для разделения смеси кислорода и аргона использовали насадку из алюмосиликата, нанесенная на него палладий [32]. На этой насадке кислород соединяется с водородом, образуя воду, что позволяет определить содержание аргона. На палладии Янак разделял и смесь водорода с гелием (водород растворяется в палладии) [33]. На колонке с пористым полимером (парапоном Q) кислород отделяли от аргона при -78°C [34].

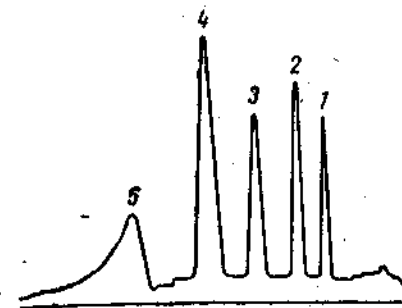


Рис. VI.2. Хроматограмма смеси легких газов [36]:

1 — водород; 2 — кислород; 3 — азот; 4 — метан; 5 — окись углерода.

Для разделения гелия и неона, которые на колонке с молекулярным ситом 5А элюируются перед водородом, необходимо термостатировать хроматограф при температуре сухого льда [35].

Сложные смеси. Как уже отмечалось, адсорбентами, наиболее пригодными для анализа легких газов, являются молекулярные сита и пористые полимеры. Это следует из данных табл. 27 Приложения, в которой указаны условия анализа различных смесей. Представляет интерес метод, разработанный Берри [36], в котором были использованы колонка длиной 1,2 м с внутренним диаметром 5 мм, заполненная молекулярным ситом 5А, активированным при 400°C ; аргоновый ионизационный детектор с тритиевым источником и в качестве газа-носителя — чистый гелий (99,999%). На рис. VI.2 приведена хроматограмма смеси газов, полученная при 100°C и расходе гелия 65 мл/мин.

Задача усложняется, если анализируемая смесь содержит двуокись углерода, которая очень сильно адсорбируется молекулярным ситом. В ряде работ было рекомендовано использовать различные многоступенчатые схемы [37]. Однако лучшие результаты дает применение пористых полимеров (см. рис. II.42).

Разработаны также методы анализа всех трех окислов углерода (CO , CO_2 и C_2O_2) [38, 39]. Подробные данные о методиках анализа различных газообразных смесей приведены в литературе [11, 34]. Сюда относится анализ промышленных газов, газов биологического происхождения (в частности, дыхательных газов, кислорода, растворенного в крови) и т. д.

Анализ углеводородов

В литературе, посвященной хроматографическому разделению веществ, наиболее широко представлены методы анализа углеводородов. Общие вопросы выбора сорбентов, схем анализа, методов идентификации компонентов и т. д. рассмотрены, как правило, на примере углеводородных систем. Это связано не только и не столько с тем, что молекулы углеводородов наиболее просты по строению, а в основном определяется широким распространением их, что делает разработанные аналитические приемы универсальными. Особенности газовой хроматографии углеводородов подробно описаны в литературе [34, 40], поэтому в настоящем разделе мы лишь коротко остановимся на некоторых методиках.

Углеводороды C_1 — C_5 . Анализ легких углеводородов (C_1 — C_5), необходимый при определении состава топлива, сырья для нефтехимического синтеза и многих других систем, можно проводить как газо-адсорбционным, так и газо-жидкостным методами.

Смеси перманентных газов с легкими углеводородами анализируют либо по двухступенчатой схеме, либо при программировании температуры. Так, Хортон разделял смесь водорода, кислорода, азота, окиси углерода и углеводородов (до бутана) на колонке с молекулярным ситом при программировании температуры от 23 до 300°C . Этот метод использовали при анализе продуктов, образующихся в процессе производства ядерной энергии [41].

В СССР для анализа смесей углеводородов C_2 — C_5 широкое применение получили трепел Зикеевского карьера [42] и низенский кирпич с нанесенным на него эфиром триэтиленгликоля и *n*-масляной кислоты [43]. Но так как первый из этих сорбентов не разделяет пару дивинил — *транс*-бутен-2, а на другом изобутен и бутен-1 элюируются одновременно, целесообразно применять составную колонку [44]. Разделение смеси всех обычно встречающихся углеводородов C_1 — C_5 рекомендуется проводить на приборе с тремя колонками [45], первая из которых заполнена носителем, пропитанным дибутиратом триэтиленгликоля, а вторая и третья — соответственно модифицированными окисью алюминия (или силикагелем) и трепелом Зикеевского карьера. Анализ проводят так, что при последовательном соединении первой и второй колонок разделяются углеводороды C_1 — C_3 , а при соединении первой и третьей колонок — более тяжелые углеводороды. Методика использована для анализа пирогаза.

Цвеянович [46] разработал методику анализа смеси водорода, кислорода, азота, окиси углерода, двуокиси углерода, сероводорода и углеводородов до гексана включительно на колонке из трех секций: первая — длиной 0,75 м, с 30% сквалана на хромосорбе; вторая — длиной 9 м, с 35% адипонитрила на хромосорбе; третья —

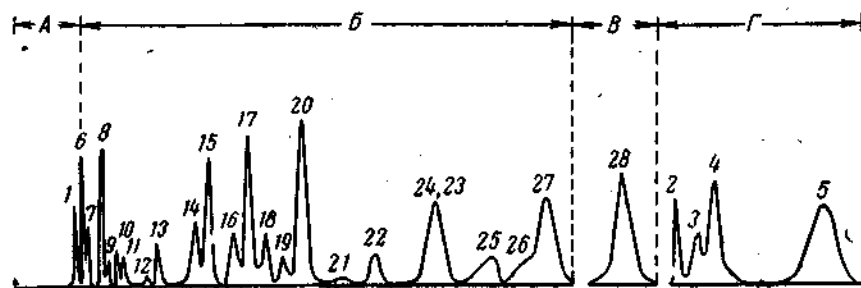


Рис. VI,3. Хроматограмма смеси легких газов и углеводородов C_1-C_6 [46]: А — последовательное соединение всех колонок; Б — колонка с молекулярным ситом 5А отключена; В — обратная продувка; Г — последовательное соединение всех колонок, выделение легких газов из третьей колонки: 1 — водород; 2 — кислород; 3 — азот; 4 — метан; 5 — окись углерода; 6 — этан; 7 — этилен; 8 — пропан; 9 — двуокись углерода; 10 — пропилен; 11 — изобутан; 12 — ацетилен; 13 — н-бутан; 14 — бутен-1; 15 — изобутен; 16 — транс-бутен-2; 17 — изопентан; 18 — цис-бутен-2; 19 — н-пентан; 20 — 3-метилбутен-1; 21 — дивинил; 22 — пентен-1; 23 — 2-метилбутен-1; 24 — транс-пентен-2; 25 — цис-пентен-2; 26 — пентадиен-1,4; 27 — 2-метилбутен-2; 28 — н-гексан и высшие.

длиной 0,9 м, с молекулярным ситом 5А, прокаленным при 500 °С в течение 4 ч. Детектором служил катарометр. Разделение проводили при 28 °С. Вначале все колонки соединяли последовательно (расход гелия 36 мл/мин). Появление на хроматограмме (рис. VI,3)

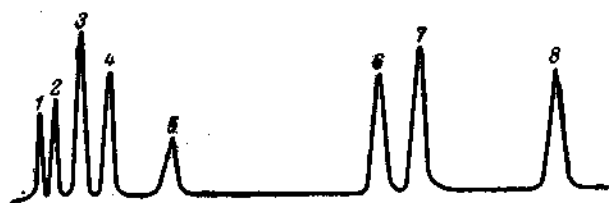


Рис. VI,4. Хроматограмма смеси углеводородов C_1-C_3 с двуокисью углерода и водой [34]:

1 — воздух; 2 — метан; 3 — двуокись углерода; 4 — этилен; 5 — ацетилен + этан; 6 — пропилен; 7 — пропан; 8 — водяные пары.

пика водорода 1 свидетельствовало о том, что кислород 2, азот 3, метан 4 и окись углерода 5 перешли из второй колонки в третью. В этот момент колонку с молекулярным ситом отключали (расход гелия 41 мл/мин), и детектор начинал фиксировать углеводороды (пики 6—27), элюируемые из второй колонки. После выхода 2-метилбутена-2 27 систему переключали на обратную продувку и тяже-

лые углеводороды регистрировали в виде одного пика 28. Затем колонки вновь соединяли последовательно и выделяли легкие газы, оставшиеся в колонке с молекулярным ситом.

На рис. VI,4 приведена полученная на колонке длиной 3,6 м с порпаком R при 100 °С хроматограмма смеси, включающей наряду

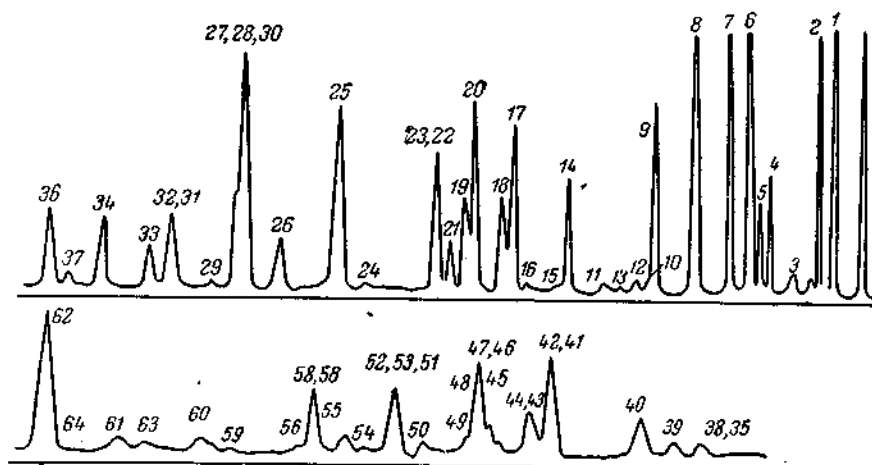


Рис. VI,5. Хроматограмма бензиновой фракции, выкипающей до 125 °С, полученная на колонке длиной 150 м с октадецен-1 при 30 °С:

1 — изопентан; 2 — н-пентан; 3 — 2,2-диметилбутан; 4 — циклопентан; 5 — 2,3-диметилбутан; 6 — 2-метилпентан; 7 — 3-метилпентан; 8 — н-гексан; 9 — метилциклопентан; 10 — 2,2-диметилпентан; 11 — бензол; 12 — 2,4-диметилпентан; 13 — 2,2,3-триметилпентан; 14 — циклогексан; 15 — 3,3-диметилпентан; 16 — 1,1-диметилциклопентан; 17 — 2-метилгексан; 18 — 2,3-диметилпентан; 19 — цис-1,3-диметилциклопентан; 20 — 3-метилгексан; 21 — транс-1,3-диметилциклопентан; 22 — транс-1,2-диметилциклопентан; 23 — 3-этилпентан; 24 — 2,2,4-триметилпентан; 25 — н-гептан; 26 — цис-1,2-диметилциклопентан; 27 — метилциклогексан; 28 — 1,1,3-триметилциклопентан; 29 — 2,2,3,3-тетраметилбутан; 30 — 2,2-диметилгексан; 31 — этилциклопентан; 32 — 2,3-диметилгексан; 33 — 2,4-диметилгексан; 34 — транс, цис-1,2,4-триметилциклопентан; 35 — толуол; 36 — транс, цис-1,2,3-триметилциклопентан; 37 — 3,3-диметилгексан; 38 — 2,3,4-триметилпентан; 39 — 1,1,2-триметилциклопентан; 40 — 2,3,3-триметилпентан; 41 — 2,3-метилатилпентан; 42 — 2,3-диметилгексан; 43 — цис, транс-1,2,4-триметилциклопентан; 44 — цис, транс-1,2,3-триметилциклопентан; 45 — 3,4-диметилгексан; 46 — 2-метилгептан; 47 — 4-метилпентан; 48 — 3,3-метилатилпентан; 49 — цис, цис-1,2,4-триметилциклопентан; 50 — 3-этилгексан; 51 — 3-метилгептан; 52 — 1,1-диметилциклогексан; 53 — транс-1,4-диметилциклогексан; 54 — цис-1,3-диметилциклогексан; 55 — транс-1,3-этилметилциклопентан; 56 — транс-1,2-этилметилциклопентан; 57 — цис-1,3-этилметилциклопентан; 58 — 1,1-этилметилциклопентан; 59 — цис, цис-1,2,3-триметилциклопентан; 60 — транс-1,2-диметилциклогексан; 61 — транс-1,3-диметилциклогексан; 62 — н-октан; 63 — цис-1,4-диметилциклогексан; 64 — изопропилциклопентан.

с углеводородами C_1-C_3 двуокисью углерода и водяные пары [34]. Продолжительность анализа при расходе гелия 50 мл/мин составляла 7 мин.

Смеси типа бензинов. Анализ на капиллярных колонках дает возможность достаточно детально определить индивидуальный состав бензиновых фракций. В качестве неподвижных фаз обычно используют сквалан [47, 48], октадецен-1 [49—51], фталаты [52, 53], вакуумную смазку [54] и др. При этом эффективность колонки должна составлять не менее 100 000—200 000 теоретических тарелок. На

рис. VI,5 приведена хроматограмма бензиновой фракции, полученная при 30 °С на колонке длиной 150 м с октадецем-1. Необходимо строго поддерживать заданную температуру, так как при небольшом изменении температуры может измениться четкость разделения и даже порядок следования пиков. Компоненты бензиновых фракций идентифицируют на основании значений индексов удерживания углеводородов.

Ароматические углеводороды. Для разделения изомерных ксилолов, этилтолуолов и других ароматических углеводородов на насадочных колонках в качестве неподвижных фаз целесообразно использовать либо органические производные бентонитов (бентоны), либо

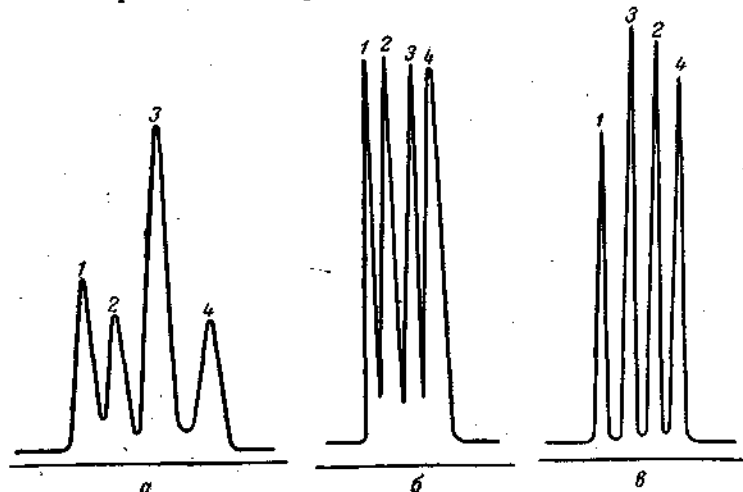


Рис. VI,6. Хроматограммы, полученные на колонках, заполненных хромосорбом, модифицированным смесью бентона-34 и динонилфталата, 75 °С (а), смесью бентона-245 и вазелинового масла, 75 °С (б), *n,n'*-метоксизтоксиязоксисбензолом, 93 °С (в):

1 — этилбензола; 2 — параксилола; 3 — метаксилола; 4 — ортоксилола.

жидкие кристаллы (см. гл. II). Как показано Мортимером и Джен-том [55], для разделения *м*- и *п*-ксилолов с чистотой фракции 99,9% на колонке со скваланом (отношение удерживаемых объемов при 78 °С равно 1,015) требуется колонка эффективностью 100 000 теоретических тарелок. На колонке с 7,8-бензохинолином (отношение удерживаемых объемов 1,070) необходимая эффективность составляет уже 8500 теоретических тарелок. В то же время эффективность колонки с бентоном-34 может составлять лишь 800 теоретических тарелок (отношение приведенных удерживаемых объемов при 70 °С равно 1,265).

К недостаткам бентона следует отнести сильное удерживание *м*-ксилола, которое приводит к плохому отделению его от *о*-ксилола. Поэтому Мортимер и Джен-т [56] использовали смесь бентона с си-

ликновым маслом. Для эквивалентного разделения всех четырех алкилароматических углеводородов C_8 рекомендуется в качестве неподвижной фазы использовать смесь из 60 вес. % бентона-34 и 40 вес. % динонилфталата [57]. Анализ проводили при 75 °С на аргоновом хроматографе «Пай». При анализе на промышленном хроматографе ХПА-3/150 (колонка длиной 2 м с внутренним диаметром 6 мм, заполненная хромосорбом, модифицированным 20% смеси бентона-34 и динонилфталата; температура 78 °С, расход воздуха 50 мл/мин) была получена хроматограмма, приведенная на рис. VI,6 а. Было показано, что отечественный продукт — бентон-245 также обладает высокой селективностью при разделении ароматических изомеров. На рис. VI,6 б приведена хроматограмма, полученная на колонке длиной 1,2 м, с 15% смеси бентона-245 и вазелинового масла (28 : 72) на хромосорбе (температура 75 °С, расход аргона 60 мл/мин).

Жидкокристаллические неподвижные фазы (см. гл. II) наряду с высокой мета-пара-селективностью обеспечивают достаточно равномерное разделение алкилбензолов C_8 , и поэтому их можно использовать в виде индивидуальных неподвижных фаз. На рис. VI,6 в приведена хроматограмма, полученная на трехметровой колонке с 20% *n,n'*-метоксизтоксиязоксисбензола на хромосорбе Р при 93 °С. Продолжительность анализа при скорости азота 40 мл/мин составляет 15 мин, отношение удерживаемых объемов *п*- и *м*-ксилолов достигает 1,125—1,13 [58].

Бентоны и жидкокристаллические неподвижные фазы можно использовать и для анализа бициклических ароматических углеводородов. Так, для разделения изомерных диметилнафталинов применена семиметровая составная колонка с полиэтиленгликолем-2000 и *n,n'*-азоксифенетолом [59].

Сложные смеси изомерных ароматических углеводородов анализируют также на капиллярных колонках. Так, при анализе моно- и бициклических ароматических углеводородов неподвижной фазой служил *м*-бис(*м*-феноксифенокси)бензол (полифениловый эфир) [60]; может быть использован и сквалан [61].

Следует обратить внимание на возможности группового хроматографического анализа нефтепродуктов с получением данных по содержанию парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов [4].

Содержание нафталина и его гомологов в сигаретном дыме было определено Джонстоном и Куаном [62]. В своем опыте они сочетали жидкостную хроматографию, комплексобразование с тринитробензолом, пренаративную газовую хроматографию и спектральную идентификацию. Было установлено, что общее содержание нафталиновых углеводородов составляет около 3,7 мг на одну сигарету массой 1,15 г. Детальное исследование сигаретного дыма было проведено Гробом [63].

Удерживаемые объемы 60 алкилфенаントренов на колонках с различными фазами определили Соло и Пеллетье [64].

Анализ каменноугольной смолы проводил Зауэрланд [65]. Хроматограмма сырой смолы, полученная на полуметровой колонке с силиконовым эластомером SE-30 (20% на хромосорбе) при программировании температуры от 90 до 315 °С, приведена на рис. VI.7. Анализ

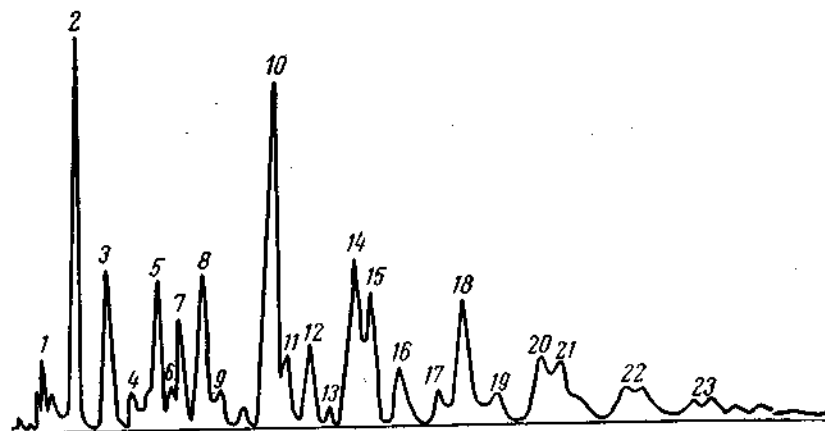


Рис. VI.7. Хроматограмма каменноугольной смолы [65]:

1 — инден; 2 — нафталин; 3 — метилнафталины; 4 — дифенил; 5 — диметилнафталины; 6 — аценафтен; 7 — дифениленоксид; 8 — флуорен; 9 — метилфлуорен; 10 — фенантрен + антрацен; 11 — карбазол; 12 — метилфенантрен; 13 — 2-фенилнафталин; 14 — флуорантен; 15 — пирен; 16 — бензофлуорен; 17 — бензодифениленсульфид; 18 — хризен; 19 — тетрацен; 20 — бензофлуорантрен; 21 — бензипирен + перилен; 22 — пизен; 23 — коронен.

более узких фракций проведен на колонках с апиезоном, полиэтиленгликолем, дульцитом и силиконовым эластомером как с программированием температуры, так и в изотермическом режиме. Работы по исследованию каменноугольной смолы и других коксохимических продуктов рассмотрены в литературе [66].

Анализ кислородсодержащих соединений

Особенности хроматографического анализа кислородсодержащих соединений вытекают из особенностей строения их молекул. Поскольку в большинстве случаев кислородсодержащие соединения сильно полярны, особое внимание следует обращать на подготовку твердого носителя. Так как обычно анализируемые смеси кислородсодержащих соединений состоят из веществ различной структуры, для их разделения чаще всего используют полярные неподвижные фазы, хотя не следует исключать и возможности применения неполярных сорбентов (пористых полимеров, графитированной сажи).

Вода. Размытие пика воды вследствие высокой полярности ее молекул приводит к наложению этого пика на пики других компонентов анализируемой смеси и затрудняет количественные определения. Кроме того, при использовании в качестве детектора катарометра, а в качестве газа-носителя — азота или воздуха пик воды

записывается по одну сторону от нулевой линии, а пики других веществ — по другую.

Если нет необходимости в непосредственном определении содержания воды, то целесообразно использовать пламенно-ионизационный детектор (так, в частности, анализируют сточные воды промышленных предприятий). Следует, однако, иметь в виду, что вопреки многочисленным указаниям, имеющимся в литературе, пламенно-ионизационный детектор нельзя считать совершенно нечувствительным к воде. Более того, используя соответствующие приемы (введение фосфорных соединений), с помощью этого детектора можно определить даже малые концентрации воды [66, 67].

Обычно воду определяют либо непосредственно (используя полярные неподвижные жидкости или адсорбент типа угольных молекулярных сит), либо после химических превращений. Так, Найт и Вайс [68] использовали в качестве реактора установленную перед колонкой U-образную трубку длиной 0,3 м, заполненную измельченным (0,6—0,85 мм) карбидом кальция. В результате взаимодействия воды с карбидом кальция образуется ацетилен, который, отделяясь в колонке от других компонентов анализируемой смеси, регистрируется пламенно-ионизационным детектором (чувствительность может достигать $3 \cdot 10^{-4}\%$). Карбидом кальция можно заполнить и начальную секцию колонки. В литературе описаны и другие реакционно-хроматографические методики определения воды [69]. По-видимому, непосредственное определение воды (при условии достаточной чувствительности катарометра) более надежно. На колонке с порапаком Q вода элюируется перед пропаном, на колонке с угольным молекулярным ситом — перед метаном (см. гл. II).

Спирты. Методика определения метанола в смеси с водой разработана Дементьевой и др. [70]. Анализ проводили на колонке длиной 2 м, внутренним диаметром 6 мм с 25% полиэтиленгликоль-адипината на кириче (фракция 0,25—0,5 мм) при 80 °С; расход гелия составлял 60 мл/мин. В качестве детектора использовали катарометр. Содержание метанола определяли методом внутреннего стандарта (стандарт — ацетон).

В гл. II отмечалось, что порядок выхода метанола и этанола зависит от полярности неподвижной фазы. Бомбаух и Томасон [71] для определения примеси этанола в метаноле использовали колонку с 20% сорбита на хромосорбе W. Опыт проводили при 100 °С. В этих условиях этанол элюировался раньше метанола. Для уменьшения адсорбционной способности твердого носителя его ацетилировали 1 ч ледяной уксусной кислотой. Лишнюю кислоту удаляли многократной промывкой дистиллированной водой. Интересно отметить, что при повышении температуры до 107 °С или понижении ее уменьшалась селективность, причем в последнем случае даже изменялся порядок элюирования. Методы определения спирта в биологических средах и вине описаны в литературе [5, 7, 8].

Для разделения смеси спиртов C_1 — C_6 использовали [72] колонку длиной 4 м, внутренним диаметром 4 мм с 27% триэтанолamina на

хромосорбе. Температура опыта составляла 84 °С, расход гелия — 90 мл/мин. Качество разделения улучшалось при добавлении капроната натрия (рис. VI,8).

Спирты до C_{20} разделяли [73] на колонке с силиконовым эластомером при программировании температуры от 50 до 300 °С. Смесь парафинов и спиртов до C_{20} также разделяли при программировании температуры от 55 до 250 °С (длина колонки 1,5 м, сорбент — 0,5% карбовакса 20М на стеклянных шариках) [74].



Рис. VI,8. Хроматограмма смеси спиртов C_1-C_5 [12]:

1 — 2-метилпропанол-2; 2 — метанол; 3 — пропанол-2; 4 — этанол; 5 — 2-метилбутанол-2; 6 — бутанол-2; 7 — пропанол-1; 8 — 2,2-диметилпропанол-1; 9 — 3-метилбутанол-2; 10 — 2-метилпропанол-1; 11 — пентанол-3; 12 — пентанол-2; 13 — бутанол-1; 14 — 2-метилбутанол-1; 15 — 3-метилбутанол-1; 16 — пентанол-1.

Альдегиды и кетоны. Бомбаух и Булл [75] определяли формальдегид в растворах и в газовой фазе. Использование в качестве неподвижной жидкости 10% полиоксиэтиленмоностеарата (этофат 60/25) позволило при 110—125 °С (длина колонки 5 м) добиться

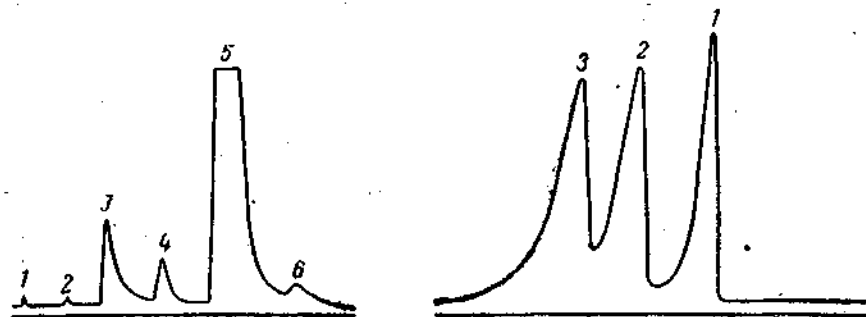


Рис. VI,9. Хроматограмма акролеина-сырца [77]:

1, 2 — неидентифицированные компоненты; 3 — ацетальдегид; 4 — пропионовый альдегид; 5 — акролеин; 6 — ацетон.

Рис. VI,10. Хроматограмма изомеров крезолов:

1 — о-крезол; 2 — м-крезол; 3 — п-крезол

четкого разделения и получения симметричных пиков метилформата, метанола, воды, формальдегида и бутанола. Для определения формальдегида рекомендуются также полярные полисорб N [76] и хромосорбы 105 и 107.

Влодавец и др. [77] анализировали продукты, образующиеся

при получении акролеина окислением пропилена. На рис. VI,9 приведена хроматограмма акролеина-сырца, полученная при 67 °С на колонке длиной 5 м, внутренним диаметром 4 мм с 20% β,β' -дициандиэтилсульфида на инертном носителе.

Фенолы. Определение состава смеси, образующейся при получении фенола и ацетона окислением изопропилбензола, описано в литературе [78]. Разделение проводили на составной колонке с отвержденной полиэфирной смолой ПН-1 и дибутилфталатом, на которой полностью разделяются ацетон, окись мезитила, изопропилбензол, α -метилстирол, ацетофенон, диметилфенилкарбинол, фенол и вода.

Разделение изомеров крезолов (рис. VI,10) было осуществлено при 150 °С на колонке длиной 1,2 м с 20% смеси бентона-34 и диноилфталата (60 : 40) на хромосорбе. Расход аргона составлял 85 мл/мин. В другой методике [79] рекомендуется использовать в качестве неподвижной фазы 2,4-ксиленилфосфат. В литературе описаны и методы анализа высших фенолов [80].

Серия работ по исследованию продуктов переработки сланцев (включая углеводороды, фенолы и другие соединения) проведена Эйзенем и Клесментом с сотр. [81, 82].

Кислоты. Жирные кислоты можно определить либо непосредственно, либо в виде эфиров. В первом случае следует предотвращать образование водородных связей между разделяемыми веществами и твердым носителем, обуславливающих асимметрию пиков.

Еще Джеймс и Мартин [83] для разделения кислот до C_{12} использовали силиконовое масло DC-550 на кизельгуре с добавкой стеариновой кислоты. Рауп [84] применил диоктилсебацат на смеси с себаценовой кислотой. На рис. VI,11 приведена хроматограмма смеси кислот C_1-C_8 и воды [85], полученная на колонке длиной 2 м, внутренним диаметром 4 мм с 10% стеариновой кислоты и 2% каучука СКТ на фторопласте-4 при 115 °С. Фторопластовые носители использовали также Паримский и Петряков [86]. Гривняк [87], работая с капиллярными колонками из нержавеющей стали, добавлял к неподвижной жидкости фосфорную кислоту. Это позволило получить симметричные пики свободных жирных кислот и фенолов; в первом случае неподвижной жидкостью служил трикрезилфосфат, во втором — дидецилфталат.

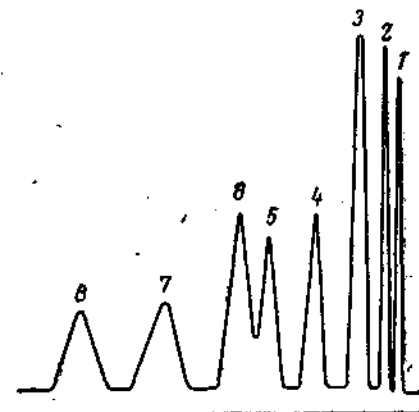


Рис. VI,11. Хроматограмма смеси воды и жирных кислот [85]:

1 — вода; 2 — муравьиная кислота; 3 — уксусная кислота; 4 — пропионовая кислота; 5 — изомасляная кислота; 6 — n-масляная кислота; 7 — n-валериановая кислота; 8 — n-каприновая кислота.

Один из методов этерификации кислот описан Герке и Гоэрли-дем [88]. В колбу емкостью 100 мл помещают 25 мл дистиллированной воды и 500 мг кислот или их калиевых солей. Кислоты титруют водным раствором едкого кали в присутствии фенолфталеина. Колбу нагревают на водяной бане; для растворения солей в колбу добавляют этиловый спирт и затем нитрат серебра. После удаления воды (в вакууме) в колбу добавляют 0,5 г песка и раствор 0,5 мл иодистого метила в 5 мл пентана. Содержимое колбы перемешивают магнитной мешалкой 30 мин и выдерживают в атмосфере инертного газа 8 ч. Для проведения этерификации можно использовать также диазометан [89], 2,2-диметоксипропан [90] или метиловый спирт [91].

Наппе [92] дал интересную рекомендацию по выбору внутренних стандартов при определении метиловых эфиров жирных кислот. Такими стандартами оказались эфиры 2-метилзамещенных кислот, поскольку их удерживаемый объем (на колонке с полиэфиром этиленгликоля и янтарной кислоты) составляет 0,875 от удерживаемого объема эфира соответствующей незамещенной кислоты. Анализ насыщенных и ненасыщенных жирных кислот (в виде эфиров) проведен Джеймсом [93].

Эфир этиленгликоля и янтарной кислоты при 212 °С был использован Акманом и др. [94] для разделения этерифицированных и неэтерифицированных высших кислот (от пальмитиновой до линоленовой), причем в последнем случае в поток газа-носителя непрерывно добавляли пары муравьиной кислоты, к которой пламенно-ионизационный детектор нечувствителен. Примесь муравьиной кислоты препятствует адсорбции кислоты на хромосорбе.

Эфиры. Работы Зулайка и Гиошона [95, 96] посвящены анализу пластификаторов: оксалатов, сукцинатов, адипинатов, себуратов, себадинатов, фталатов. В первой статье приведены удерживаемые объемы и индексы удерживания, во второй описана методика определения пластификаторов и пластических масс путем разделения продуктов их пиролиза.

Перекиси. Был проведен анализ продуктов, полученных при производстве гидроперекиси *трет*-бутила окислением изобутана [97]. Хайден [98] предложил полностью разлагать перекиси в дозаторе. Раствор ди-*трет*-бутилперекиси в бензоле вводили в дозатор, нагретый до 310 °С; на колонке с карбоваксом разделяли образовавшиеся этан, ацетон и бензол, причем площадь пика ацетона линейно связана с концентрацией исходной перекиси.

В литературе описаны хроматографические методы определения различных высококипящих кислородных соединений в биологических объектах [8], причем наибольшее значение, по-видимому, имеет анализ стероидов, который после предварительной подготовки (гидролиз, этерификация и т. д.) осуществляется на колонках с силиконами при температурах порядка 200—275 °С. Обычно стероиды анализируют в виде триметилсилиловых эфиров, получаемых путем реакции с бис-триметилсилилацетамидом, бис-триметилсилилтрифторацетамидом или с другим подобным реагентом.

Анализ азотсодержащих соединений

При анализе азотистых соединений следует обращать особое внимание на подготовку твердого носителя.

Янак и др. [99] разработали метод анализа смеси из аммиака, этиламина и воды на колонке (длиной 2,4 м, диаметром 7 мм) с 26,7% смеси динонилфталата и триэтанолamina (3 : 1) на целите 545 при 80 °С; хроматограмма приведена на рис. VI,12.

Характеристики удерживания аминов на колонках с различными фазами приведены в работах Байера [91] и Филлипса [100]. Сорбентами служили нанесенные на различные носители парафиновое масло, апиезон, стеараты марганца, кобальта и других металлов, бензилдифенил и т. д.

При разделении аммиака и девяти аминов были использованы смеси полярных жидкостей (тетрагидроксиэтилэтилендиамина и тетраэтиленпентамина) [101]. Порядок элюирования следующий: триметиламин, аммиак, диметиламин, метиламин, этиламин, триэтиламин, *n*-пропиламин, ди-*n*-пропиламин. Этот порядок обусловлен образованием сильных водородных связей между сорбентом и низшими первичными и вторичными аминами.

Сакодинский и др. [102] определяли примеси в нитриле акриловой кислоты на колонке длиной 3,5 м с 20% β,β' -дициандиэтилсульфидом и β,β' -дициандиэтиловым эфиром, раздельно нанесенными в соотношении 1 : 1. Другая методика анализа продуктов производства акрилонитрила разработана Дементевой и Василевской [70].

Окислы азота в смеси с азотом и окислами углерода определяли Марвилле и Траншан [103], использовавшие колонку длиной 3,5 м, заполненную силикагелем, при температурах 0 °С и -30 °С. Благодаря предварительному выдерживанию адсорбента при 600 °С в течение 4 ч и разделению при низких температурах были получены практически симметричные пики. Для анализа окислов азота используют также пористые полимеры [34].

Бети [104] исследовал продукты парофазного нитрования бутана, используя для разделения отдельных фракций три колонки, и смеси нитропарафинов [105].

Определение пиридинов и хинолинов в каменноугольной смоле описано Зауэрландом [65]. В качестве неподвижных фаз использованы полиэтиленгликоль 400 и парафин. В литературе описано большое число различных методик анализа других азотсодержащих соединений, в частности анализ алкалоидов [106].

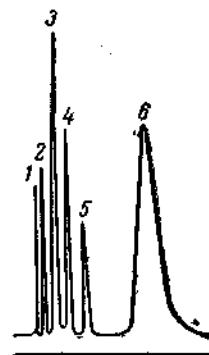


Рис. VI,12. Хроматограмма смеси аммиака, этиламина и воды [99]: 1 — воздух; 2 — аммиак; 3 — этиламин; 4 — диэтиламин; 5 — триэтиламин; 6 — вода.

Анализ серусодержащих соединений

Основные особенности и конкретные методики анализа сернистых соединений детально описаны в литературе [4, 34, 107], поэтому будут рассмотрены лишь некоторые методики.



Рис. VI,13. Хроматограмма абгазов производства сероуглерода [108]:

1 — сероводород; 2 — сероокись углерода; 3 — сероуглерод.

Нестлер и Бергер [108] определяли содержание сероводорода, сероокиси углерода и сероуглерода в абгазах производства сероуглерода. Хорошее разделение было достигнуто на колонке длиной 3 м внутренним диаметром 4 мм с 20% сквалана на диатомитовом носителе диафорит при 24 °C и на колонке длиной 3,5 м с 15% сквалана на политетрафторэтилене (теолоне) при 22 °C. Одна из хроматограмм приведена на рис. VI,13.

Примеси сероуглерода в четыреххлористом углеороде определяли

Рейнгарт и др. [209]. Описано также определение продуктов термического разложения сероуглерода [110]; смесь сероуглерода, четыреххлористого углерода, пентана и других веществ разделяли на колонке с силиконовым маслом DC 550 на носителе C-22.

Для определения окислов серы соединяли последовательно трубку с щавелевой кислотой, превращающей SO_3 в серную кислоту с образованием окиси и двуокиси углерода, колонку длиной 15 см с 40% фенилцеллозольва на носителе C-22 (для отделения SO_2 от смеси $CO + CO_2$), камеру катарометра, колонку длиной 7,5 см с силикагелем (для удаления SO_2), колонку длиной 3,6 м с фенилцеллозольвом и другую камеру катарометра [111]. Полученная хроматограмма приведена на рис. VI,14.

Спорек и Даний [112] определяли меркаптаны на колонках с силиконовыми маслами на хромосорбе Р.

Для идентификации использовали реакцию с иодом, позволяющую перевести меркаптаны в дисульфиды. Применяли аргонный детектор.

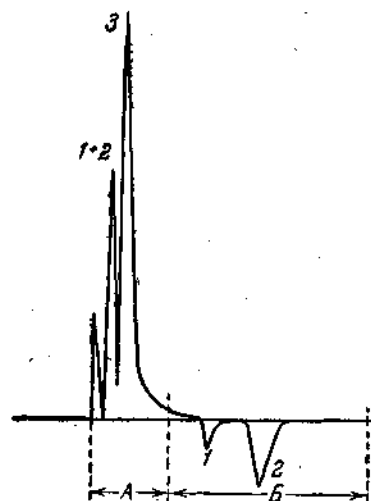


Рис. VI,14. Анализ окислов углерода и серы при использовании двухступенчатой схемы [111] (А — анализ на первой колонке; В — анализ на второй колонке): 1 — окись углерода; 2 — двуокись углерода; 3 — двуокись серы.

Смесь меркаптанов и сульфидов (одорант) анализировали Бауман и Олунд [113] в изотермическом режиме и с программированием температуры колонки. Неподвижными фазами были дидецилфталат и силиконовое масло.

На колонках с полиэтиленгликолем, силиконом и апиэзоном определены [114] характеристики удерживания различных сульфонов при 200—250 °C. Анализируемые вещества при этих температурах оказались вполне стабильными (в отличие от сульфоксидов, которые вступают в реакцию диспропорционирования).

Анализ галогенсодержащих соединений

При анализе галогенсодержащих соединений следует иметь в виду возможность коррозии аппаратуры. Поэтому дозатор, детектор и другие части прибора изготовляют из некорродирующего материала, часто из стекла [115, 116]. Необходимо также предотвратить взаимодействие хлора, хлористого водорода или других разделяемых веществ с твердым носителем и нитью катарометра.

Как известно, пламенно-ионизационный детектор не реагирует на присутствие HCl , HBr , Cl_2 и т. п. Однако Филиппсу и Оуэнсу [117] удалось сконструировать пламенно-ионизационный детектор, чувствительный к таким веществам. Элюат вводили непосредственно в водородное пламя через две концентрические никелевые трубки. Чувствительность по хлору составляла около $8 \cdot 10^4$ мВ·мл/мг. Аналогичные результаты были получены и для сероуглерода. Для определения галогенсодержащих соединений можно использовать также электронозахватный детектор.

Для анализа смеси хлора, хлористого водорода, хлорциана и других соединений использовали стеклянные колонки и катарометр с платиновыми нитями, покрытыми слоем стекла [115]; неподвижные фазы — 5% политрифтормонохлорэтилена и хлорированного дифенила на галопорте. Предусмотрена тщательная осушка газа-носителя (водорода) для предотвращения образования раствора соляной кислоты.

Для определения нодистых алкилов использовали электронозахватный детектор [118]. Рошфор [119] определял фтор и хлор в инертных газах и коррозионно-активных веществах. Разделение смеси кислорода, азота и четырехфтористого углерода проведено на колонке, заполненной молекулярным ситом; при наличии тяжелых компонентов использовали предварительную колонку.

Большое число работ посвящено определению галогенированных углеводородов [32]. В качестве неподвижных фаз использовали трифенилфосфат, полипропиленгликоль, дибутилмалеинат, силиконовое масло, парафин и т. д.

Газовую хроматографию широко используют для анализа хлорированных пестицидов [120], причем рекомендуется [121, 122] применять электронозахватный детектор или чувствительный к галогенам

микрокулонометрический детектор [123]. Смеси хлорпроизводных фенолов анализировали [124] на колонке с полиэфиром бутандиола и янтарной кислоты.

Анализ фосфорсодержащих соединений

Хроматографические методы анализа соединений фосфора описаны в обзорах [125, 126]. Повышенная реакционная способность многих фосфорных соединений вызывает необходимость тщательного подбора материала аппаратуры, а также твердых носителей и детектирующих систем. Рекомендуется использовать стеклянные колонки (хотя для анализа ряда систем применяли колонки из нержавеющей стали). Из детекторов используют катарометр, пламенно-ионизационный детектор, а также детекторы, имеющие повышенную чувствительность к фосфору, — электронозахватный, термоионный, микрокулонометрический и пламенно-фотометрический (см. также гл. III и VII). Катарометры (даже изготовленные из боросиликатного стекла с танталовыми нитями) [127] и горелки пламенно-ионизационного детектора с кварцевым наконечником [128] обычно приходится периодически очищать от продуктов превращения анализируемых веществ путем промывки растворителями.

Работа микрокулонометрического детектора предусматривает предварительное гидрирование фосфорных соединений до фосфина (в кварцевой печи), далее фосфин титруют в ячейке с серебряными электродами [129]. Поскольку одновременно происходит гидрирование серы и хлора, для обеспечения селективности по фосфору между печью и детектором устанавливают патрон с окисью алюминия или силикагелем.

Из органических соединений фосфора анализировали смеси фосфинов, фосфитов, фосфатов, фосфонатов и фосфонитов, основными неподвижными фазами при этом являлись силиконы, апиезоны, в некоторых случаях — полиэфиры. Лучшие результаты при анализе указанных групп соединений были получены на колонке с 5% силикона SE-30 на силанизированном хромосорбе G [129].

С помощью газовой хроматографии исследовали химические реакции органических соединений фосфора, например тиол- и алкокси-радикалов с триалкилфосфитами, триметилфосфита с диметилвыми эфирами фумаровой и малеиновой кислот [130] и т. д.

Условия разделения некоторых смесей фосфорсодержащих соединений приведены в табл. 28 *Приложения*.

Большое значение имеет хроматографический анализ фосфорсодержащих пестицидов, особенно их остатков в биологических объектах. Для анализа обычно используют термоионный детектор. Для определения остаточных пестицидов в экстрактах, полученных из лука, салата и других продуктов, был применен пламенно-фотометрический детектор [131]. При попадании в пламя горелки соединений серы или фосфора пламя несколько удлиняется, излучаемый пучок света через зеркало, фильтр и фотоумножитель преобразуется

в соответствующий сигнал. При обычных условиях фотоэмиссия экранируется соответствующим цилиндром и таким образом свет попадает на фотоумножитель только при удлинении пламени. Для анализа соединений фосфора используют фильтр с максимумом пропускания 526 нм, а при анализе серусодержащих соединений — с максимумом пропускания 394 нм. Рекомендуется система, включающая три параллельно работающие микрогорелки, которые могут служить для детектирования фосфора, серы, а также для обычного пламенно-ионизационного детектирования остальных веществ.

Анализ других соединений

Выдающиеся успехи, достигнутые в области применения газовой хроматографии для анализа углеводородов и их производных,

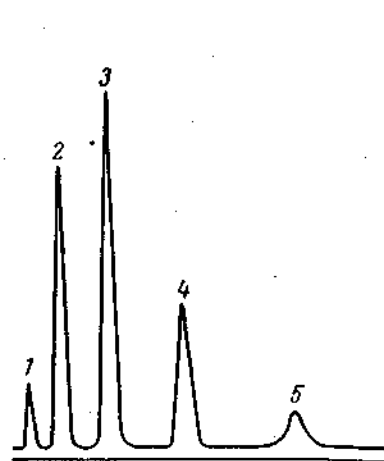


Рис. VI,15. Хроматограмма алкилпроизводных свинца [133]:

1 — тетраметилсвинец; 2 — триметилэтилсвинец; 3 — диметилдиэтилсвинец; 4 — метилтриэтилсвинец; 5 — тетраэтилсвинец.



Рис. VI,16. Хроматограмма смеси гидридов [153]:

1 — H_2 ; 2 — SiH_4 ; 3 — GeH_4 ; 4 — PH_3 ; 5 — AsH_3 ; 6 — H_2S .

послужили стимулом для использования этого метода в химии элементорганических и неорганических веществ [35]. Выше уже указывалось на перспективность использования электронозахватного детектора для определения алкилсвинца в бензинах. Существует несколько методик анализа смесей тетраметил-, триметилэтил-, диметилдиэтил-, метилтриэтил- и тетраэтилпроизводных свинца [132, 133]. Одна из трудностей, возникающих при проведении такого анализа, связана с присутствием в стандартных антидетонаторах галогенсодержащих соединений. Для их удаления одну из секций колонки заполняют сорбентом, в состав которого входит нитрат серебра. Бонелли и Хартман [133] использовали колонку диаметром

6 мм, состоящую из двух секций: первая секция длиной 3 м — с 10% 1,2,3-трис-2-цианэтоксипропана на обработанном гексаметилди-силазаном хромосорбе W и вторая секция длиной 0,15 м — с 20% раствора нитрата серебра в карбонаксе 400 на обработанном 8% КОН хромосорбе W. Хроматограмма, полученная при 72 °C и расходе азота 27 мл/мин, приведена на рис. VI,15. Продолжительность анализа составляла примерно 10 мин; использовали пламенно-фотометрический детектор [134].

Для анализа аллюминийалкилов проводили их гидролиз, и смеси образующихся парафинов и олефинов разделяли хроматографически [135].

Проведен также хроматографический анализ алкилов бора [136—139], олова [140—142], кремния [143—146] и других элементов.

Детально рассмотрены методы анализа летучих хелатов металлов (комплексов с ацетилацетоном, три- и гексафторацетилацетоном и т. д.) [6]. Одним из таких методов, в частности, определяли [147—151] бериллий, хром и алюминий. Чувствительность электронозахватного детектора по хрому составляла $2 \cdot 10^{-9}$ мг.

Некоторые исследователи определяли гидриды различных элементов [138, 152, 153]. На рис. VI,16 приведена хроматограмма гидридов кремния, германия, фосфора, мышьяка и серы, полученная на колонке длиной 8 м с 25% силиконового масла ПФМС-4 на кирпиче при 30 °C и расходе азота 17 мл/мин. Между колонкой и катарометром находилась капиллярная печь диаметром 1,5—2 мм и длиной 10—15 см, в которой при температуре около 1000 °C происходило разложение гидридов. Катарометр фиксировал образующийся при разложении водород. Чувствительность по различным гидридам изменялась в пределах от 10^{-3} до 10^{-6} мг/мл.

Представляет интерес использование в качестве неподвижных фаз (для анализа хлоридов различных металлов) расплавов неорганических солей, что позволяет проводить разделение при высоких температурах, не опасаясь испарения фазы. Так, анализ смеси $TiCl_4$ и $SbCl_5$ проводили при 240 °C на колонке длиной 3,6 м с эвтектической смесью 89 мол.% $BiCl_3$ и 11 мол.% $PbCl_2$ (температура плавления 217 °C) на носителе С-22, обработанном соляной кислотой [154]. При использовании других неподвижных фаз были разделены хлориды мышьяка, германия, ниобия и тантала [155—156].

Анализ сплавов различных металлов проводили при температурах выше 1000 °C на специальном приборе с диафрагменным детектором. Например, висмут определяли [157] при 1350 °C.

В заключение укажем, что если давление пара анализируемых веществ настолько ничтожно, что анализ даже при использовании очень слабых адсорбентов или малых количеств неподвижной жидкости [158] невозможен, то можно использовать либо высокие давления (см. гл. II), либо пиролизическую хроматографию [10], либо, наконец, обращенную хроматографию [159—163], когда исследуемая смесь служит неподвижной фазой и определяют элюционные характеристики эталонных сорбатов. Эти методы используют при

исследовании полимеров, нефтяных остатков и других веществ. Разумеется, весьма эффективным методом исследования таких объектов является жидкостная хроматография.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jeffery P. G., Kipping P. J. Gas Analysis by Gas Chromatography. 2nd ed. Oxford — N. Y. Pergamon Press. 1972. 196 p.
2. Яворовская С. Ф. Газовая хроматография — метод определения вредных веществ в воздухе и биологических средах. М., «Медицина», 1972. 207 с.
3. Колесникова Л. П. Газовая хроматография в исследованиях природных газов, нефтей и конденсатов. М., «Недра», 1972. 135 с.
4. Вигдергауз М. С. Газовая хроматография как метод исследования нефти. М., «Наука», 1973. 256 с.
5. Курко В. И. Газохроматографический анализ пищевых продуктов. М., «Пищевая промышленность», 1965. 236 с.
6. Мошьер Р., Сиверс Р. Газовая хроматография хелатов металлов. Пер. с англ. под ред. А. А. Жуховицкого и О. Д. Стерлигова. М., «Мир», 1967. 175 с.
7. Берчфилд Г., Сторрс Э. Газовая хроматография в биологии. Пер. с англ. под ред. К. В. Чмута. М., «Мир», 1964. 619 с.
8. Литвинов Л. Д., Руденко Б. А. Газовая хроматография в биологии и медицине. М., «Медицина», 1971. 224 с.
9. Холькин Ю. И. Хроматография в химии древесины. М., «Лесная промышленность», 1968. 287 с.
10. Березкин В. Г., Алишоев В. Р., Немировская И. Б. Газовая хроматография в химии полимеров. М., «Наука», 1972. 287 с.
11. Янак Я. В кн. Успехи хроматографии. М., «Наука», 1972, с. 268—293.
12. Shipman G. F. Anal. Chem., 1962, v. 34, № 7, p. 877—878.
13. Venugopalan M., Kutschke K. O. Canad. J. Chem., 1963, v. 41, № 2, p. 548—549.
14. Glueckauf E., Kitt G. P. Vapour phase Chromatography. Ed. by D. H. Desty. London. Butterworths, 1957, p. 422—431.
15. Glueckauf E., Kitt G. P. Angew. Chem., 1957, Bd. 69, S. 507—509.
16. Smith H. A., Hunt P. P. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, № 3, p. 383—384.
17. Moore W. R., Ward H. R. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, № 6, p. 832.
18. Hunt P. P., Smith H. A. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, № 1, p. 87—88.
19. Furuyama S., Kwan T. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, № 1, p. 190—191.
20. Mohnke M., Saffert W. Kernenergie, 1962, Bd. 5, № 4—5, S. 434—435; Gas Chromatography 1962. Ed. by M. van Swaay. London. Butterworths, 1962, p. 216—224.
21. Gaumann T., Piringer O., Weber A. Chimia, 1970, Bd. 24, № 2, S. 112—113.
22. Puer A., Kaplan R. L., Smith D. R. J. Chromatogr. Sci., 1969, v. 7, № 10, p. 504—507.
23. Bruner F., di Corcia A. J. Chromatogr., 1969, v. 45, № 2, p. 304—305.
24. Bruner F., Cartoni G. P., Liberti A. Anal. Chem., 1966, v. 38, № 2, p. 298—303.
25. Koch R. C., Grandy G. L. Anal. Chem., 1961, № 1, p. 43—48.
26. Rein H. T., Miville M. E., Fainberg A. H. Anal. Chem., 1963, v. 35, № 10, p. 1536.
27. Porter P. S., Johnson J. F. Anal. Chem., 1961, v. 33, № 9, p. 1152—1155.
28. Evans F. M., Fassel V. A. Anal. Chem., 1963, v. 33, № 10, p. 1444—1448.

29. Vizard G. S., Wypne A. Chem. a. Ind., 1959, № 2, p. 196—197.
30. Willis V. Nature, 1959, v. 184, № 4690, p. 894.
31. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М., Шляхов А. Ф. Химия и технол. топлив и масел, 1962, № 6, с. 7—11.
32. Шидляр М. Газовая хроматография в практике. Пер. со словацкого. М., «Химия», 1964, с. 115.
33. Janak J. Ann N.Y. Acad. Sci., 1959, v. 72, № 13, p. 606—612.
34. Leibrand R. J. J. Gas Chromatogr., 1967, v. 5, № 10, p. 518—524.
35. Анваер Б. И., Охотников Е. П. ЖАХ, 1964, т. 19, № 4, с. 484—498.
36. Berry R. Gas Chromatography 1962. Ed. by M. van Swaay. London. Butterworths, 1962. Preprints, p. F-1-1—10.
37. Вигдергауз М. С. ЖАХ, 1972, т. 27, № 5, с. 981—992.
38. Holdaway M. J., Lane E. S., Williams J. L. Chem. a. Ind., 1962, p. 603—604.
39. Hirt T. J., Palmer H. B. Anal. Chem., 1962, v. 34, № 1, p. 164.
40. Сазонов М. Л. и др. Хроматографический анализ газов (методическое руководство). М., ВНИГНИ, 1969, 53 с.
41. Horton A. D. Nuclear Sci. Eng., 1962, v. 13, p. 103—105.
42. Тарасов А. И. и др. Зав. лаб., 1959, т. 25, № 7, с. 803—805.
43. Дементьева М. И., Наумова Т. И. Химия и технол. топлива, 1959, № 10, с. 44—46.
44. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Новости нефтяной и газовой техники. Серия «Газовое дело». М., ГОСИНТИ, 1961, № 12, с. 37—40.
45. Вигдергауз М. С., Гольберт К. А. «Нефтехимия», 1961, т. 1, № 5, с. 706—715.
46. Svejanovich G. J. Anal. Chem., 1962, v. 34, № 6, p. 654—657.
47. Schack E. Brennstoff-Chemie, 1963, Bd. 44, S. 354—357.
48. Брянская Э. К., Оленина З. К., Петров А. А. В кн.: Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. Под ред. Г. Д. Гальперина. М., «Наука», 1969, № 2, с. 7—20.
49. Martin R. L., Winters J. C. Anal. Chem., 1963, v. 35, № 12, p. 1930—1933.
50. Вигдергауз М. С., Помазанов В. В. В кн. Успехи газовой хроматографии. Казань, 1969, вып. 1, с. 61—87.
51. Вигдергауз М. С., Семкин В. И. «Нефтехимия», 1969, т. 9, № 3, с. 473—478.
52. Белопольская С. И., Вигдергауз М. С., Ходжаев Г. Х. Узбекский хим. журнал, 1971, № 4, с. 20—23.
53. Афанасьев М. И. и др. «Нефтехимия», 1971, т. 11, № 2, с. 282—289.
54. Иванова М. П., Сидоров Р. И., Петрова В. И. В кн.: Газовая хроматография, М., НИИТЭХим, 1968, № 8, с. 35—49.
55. Mortimer J. V., Gent P. L. Anal. Chem., 1964, v. 36, № 4, p. 754—756.
56. Mortimer J. V., Gent P. L. Nature, 1963, v. 197, № 4869, p. 739—790.
57. Вигдергауз М. С., Чаброва О. Г. «Нефтехимия», 1964, т. 4, № 6, с. 932—937; 1965, т. 5, № 1, с. 160—165.
58. Вигалок Р. В. и др. В кн.: Успехи газовой хроматографии. Казань, 1973, вып. 3, с. 34—42.
59. Вигдергауз М. С., Вигалок Р. В. «Нефтехимия», 1971, т. 11, № 1, с. 141—149.
60. Walker J. Q., Ahlberg D. L. Anal. Chem., 1963, v. 35, № 13, p. 2022—2027, 2028—2030.
61. Витт С. В. и др. ЖАХ, 1965, т. 20, № 8, с. 850—855.
62. Johnstone R. A. W., Quinn P. M. Nature, 1963, v. 199, № 4899, p. 1184.
63. Grob K. Chem. a. Ind., 1973, № 2, p. 248—249.
64. Solo A. J., Pelletier S. W. Anal. Chem., 1963, v. 35, № 11, p. 1584—1587.
65. Sauerland H. D. Brennstoff — Chemie, 1963, Bd. 44, № 2, S. 37—43; Erdöl u. Kohle, 1972, Bd. 25, № 9, S. 526—530.
66. Набываев В. М., Даль В. И. Газовая хроматография коксохимических продуктов. Киев. «Техника», 1967, 212 с.
67. Амиров К. М., Помазанов В. В., Вигдергауз М. С. В кн.: Успехи газовой хроматографии. Казань, 1973, вып. 3, с. 158—163.
68. Knight H. S., Weiss F. T. Anal. Chem., 1962, v. 34, № 7, p. 749—751.
69. Березкин В. Г. Аналитическая реакционная газовая хроматография. М., «Наука», 1966. 184 с.
70. Методы исследования продуктов нефтепереработки и нефтехимического синтеза. Под ред. А. Н. Александрова, М. И. Дементьевой, Я. Э. Шмуляковского. Л., Гостоптехиздат, 1962. 232 с.
71. Bombaugh K. J., Thomason W. E. Anal. Chem., 1963, v. 35, № 10, p. 1452—1454.
72. Drews B., Specht H., Offer G. Z anal. Chem., 1962, Bd. 189, № 4, S. 325—330.
73. Robinson J. W. Anal. Chim. Acta, 1962, v. 27, № 3, p. 377—380.
74. Nikelly J. G. Anal. Chem., 1962, v. 34, № 4, p. 472—475.
75. Bombaugh K. J., Bull W. C. Anal. Chem., 1962, v. 34, № 10, p. 1237—1241.
76. Папина Л. И., Клинская Н. С., Сакодинский К. И. В кн.: Новые сорбенты для хроматографии. М., НИИТЭХим, 1973, № 18, с. 8—14.
77. Влодавец М. Л. и др. В кн.: Исследования в области пиролиза и разделения нефтяных углеводородов. М., Госхимиздат, 1961, с. 120—126.
78. Вигдергауз М. С., Гольберт К. А., Зимин Р. А. Вестн. техн. и эконом. информации. М., НИИТЭХим, 1962, № 2, с. 29—30.
79. Brooks V. T. Chem. a. Ind., 1959, № 42, p. 1317—1318.
80. Duvall A. H., Tully W. F. J. Chromatogr., 1963, v. 11, № 1, p. 38—44.
81. Райт С. А., Эйзен О. Г., Арумеев Э. Х. Химия и технол. топлива, 1963, № 5, с. 38—42.
82. Клесмент И., Лагеда Э. Изв. АН ЭССР, сер. физ.-мат. и техн. наук, 1965, т. 14, № 3, с. 273—276.
83. James A. T., Martin A. J. P. Biochem. J., 1952, v. 50, p. 679—690.
84. Raupr G. Angew. Chem., 1959, Bd. 71, № 8, S. 284—285.
85. Дементьева М. И., Василевская М. В. Вестн. техн. и эконом. информации. М., НИИТЭХим, 1964, № 3, с. 33—35.
86. Наримский А. И., Петряков П. М. В кн.: Успехи газовой хроматографии. Казань, 1969, вып. 1, с. 49—60.
87. Hrivnák J. J. Chromatogr. Sci., 1970, v. 8, № 10, p. 602—603.
88. Gehrlé G. M., Goerlitz D. F. Anal. Chem., 1963, v. 35, № 1, p. 76080.
89. Schlenk H., Gellerman J. L. Anal. Chem., 1960, v. 32, № 11, p. 1412—1414.
90. Radin N. S., Hajra A., Akaori Y. J. Lipid Res., 1960, v. 1, p. 250—254.
91. Байер Э. Хроматография газов. Пер. с нем. М., Издательство, 1963, с. 123.
92. Napier E. A. Anal. Chem., 1963, v. 35, № 9, p. 1294—1295.
93. James A. T. J. Chromatogr., 1959, v. 2, № 5, p. 552—561.
94. Ackman T. G., Burgher R. D., Sipos J. Nature, 1963, v. 209, № 4908, p. 777—778.
95. Zulaica J., Guiochon G. Anal. Chem., 1963, v. 35, № 11, p. 1724—1728.
96. Zulaica J., Guiochon G. Bull. Soc. Chim. France, 1963, № 6, p. 1242—1252.
97. Вигдергауз М. С. и др. «Нефтехимия», 1962, т. 2, № 3, с. 410—414.
98. Hyden S. Anal. Chem., 1963, v. 35, № 1, p. 113—114.

99. Jahnák J., Novák J., Zöllner G. Coll. Czechoslov. Chem. Comm., 1962, Bd. 27, № 11, S. 2628—2637.
100. Phillips C. Gas Chromatography. Ed. by V. J. Coates, H. J. Noebels, I. S. Fagerson. N. Y. Acad. Press, 1958, p. 51—65.
101. Sze Y. L., Borke M. L., Ottenstein D. M. Anal. Chem., 1963, v. 35, № 2, p. 240—242.
102. Сакодинский К. И. и др. В кн.: Газовая хроматография. М., НИИТЭХим, 1964, № 1, с. 96—99.
103. Marvillet L., Tranchant J. Gas Chromatography 1960. Ed. by R. P. W. Scott. London. Butterworths, 1960, p. 321—322.
104. Bethae R. M. J. Chromatogr., 1963, v. 10, № 1, p. 1—8.
105. Bethae R. M., Adams F. S. J. Chromatogr., 1962, v. 8, № 4, p. 532—534.
106. Parker K. D., Fontan C. R., Kirk P. L. Anal. Chem., 1963, v. 35, № 3, p. 356—359.
107. Вигдергауз М., Афанасьев М. Информ. бюллетень о зарубежной хим. пром. М., НИИТЭХим, 1962, № 17, с. 29—41; № 21, с. 50—61.
108. Nestler H., Berger W. Chem. Techn., 1963, Bd. 15, № 10, S. 616—617.
109. Reinhardt M., Otto R., Hoffmann G. Chem. Techn., 1964, Bd. 16, № 2, S. 110—111.
110. Whitney W. K. Agr. Food Chem., 1962, v. 10, p. 470—472.
111. Bond R. L., Mullin W. J., Pinchin F. J. Chem. a. Ind., 1963, p. 1902—1903.
112. Sporek F. F., Danyi M. D. Anal. Chem., 1963, v. 35, № 3, p. 956—968.
113. Baumann F., Olund S. A. J. Chromatogr., 1962, v. 9, № 4, p. 431—436.
114. Gates V. E., Meloan C. E. J. Chromatogr., 1963, v. 11, № 4, p. 472—478.
115. Runge H. Z. anal. Chem., 1962, Bd. 189, № 1, S. 111—124.
116. Beckman H., Bevenue A. J. Chromatogr., 1963, v. 12, № 1, 109—111.
117. Phillips T. R., Owens D. R. Gas Chromatography, 1960. Ed. by R. P. W. Scott. London. Butterworths, 1960, p. 308—320.
118. Adloff J. P., Gueguenist P. J. Chromatogr., 1963, v. 12, № 1, p. 96—98.
119. Rochefort O. Anal. Chim. Acta, 1963, v. 29, № 4, p. 350—357.
120. Westlake W. E. Anal. Chem., 1963, v. 35, № 5, p. 105R—110R.
121. Goodwin E. S., Goulden R., Reynolds J. G. Analyst, 1961, v. 86, № 1028, p. 697—709.
122. Goulden R., Goodwin E. S., Davies L. Analyst, 1963, v. 88, № 1053, p. 941—951, 951—958.
123. Burke J., Johnson L. J. Assoc. Offic. Agricult. Chem., 1962, v. 45, № 2, p. 348—354.
124. Gudzinowicz B. L., Alm J., Smith W. R. Anal. Chem., 1962, v. 34, № 8, p. 1032.
125. Вигдергауз М. С., Рахманкулов Ш. М. В кн.: Газовая хроматография. М., НИИТЭХим, 1971, № 15, с. 34—39.
126. Eisenberg F. Analytical Chemistry of Phosphorus Compounds. N. Y., 1972, p. 69—91.
127. Shipotofsky S. H., Moser H. C. Anal. Chem., 1961, v. 33, № 4, p. 521—523.
128. Berlin K. D. J. Gas Chromatogr., 1965, v. 3, № 8, p. 256—259.
129. Burchfield H. P. e. a. J. Gas Chromatogr., 1965, v. 3, № 1, p. 28—34.
130. Walling C., Rabinowitz R. I. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 1243—1245; Hindersinn R. R., Ludington R. S. J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 4020—4023.
131. Getz M. E. J. Gas Chromatogr., 1967, v. 5, № 7, p. 377—379.

132. Lovelock J. E., Zlatkis A. Anal. Chem., 1961, v. 33, № 13, p. 1958—1959.
133. Bonelli E. J., Hartmann H. Anal. Chem., 1963, v. 35, № 12, p. 1980—1981.
134. Mutarage R. M., van Steen J. E. J. Inst. Petrol., 1972, v. 58, № 561, p. 102—110.
135. Crompton T. H., Reid V. W. Analyst, 1963, v. 88, № 1050, p. 713—720.
136. Schomburg G. Gas Chromatography 1962. Ed. by M. van Swaay. London. Butterworths, 1962, p. 292—304.
137. Kostler R. Angew. Chem., 1963, Bd. 75, S. 1079—1090.
138. Phillips C. S. G., Timms P. L. Anal. Chem., 1963, v. 35, № 4, p. 505—510.
139. Иванова Н. Т., Сявцилло С. В., Домочкина Л. А. В кн.: Новые сорбенты для хроматографии. М., НИИТЭХим, 1973, № 18, с. 84—86.
140. Franc J., Wurst M., Moudry V. Coll. Czechoslov. Chem. Comm., 1961, Bd. 26, № 5, S. 1313—1319.
141. Prösch U., Zörfl H.—J. Z. Chem., 1963, Bd. 3, № 3, S. 97—100.
142. Черноплекова В. А., Сакодинский К. И. В кн.: Газовая хроматография. М., НИИТЭХим, 1971, № 15, с. 65—68. Черноплекова В. А., Сахаров В. М., Сакодинский К. И. Усп. хим., 1973, т. 42, № 12, с. 2274—2298.
143. Паламарчук Н. А. и др. В кн.: Органический анализ. Труды комиссии по аналитической химии АН СССР. М., Изд. АН СССР, 1963, т. 13, с. 277—283; Айнштейн А. А., Шулятьева Т. Н. ЖАХ, 1972, т. 27, № 4, с. 816—821.
144. Rotzsch H. Z. anorg. allg. Chem., 1963, Bd. 324, № 3—4, S. 197—201.
145. Туркельтауб Г. Н., Лускина Б. М. ЖАХ, 1969, т. 24, № 11, с. 1739—1743.
146. Franc J., Pláček K. J. Chromatogr., 1970, v. 48, № 2, p. 295—309; 1972, v. 67, № 4, p. 37—48.
147. Biermann W. J., Gesser H. Anal. Chem., 1960, v. 32, № 11, p. 1525—1526.
148. Sievers R. E., Moshier R. W., Morris M. L. Inorg. Chem., 1962, v. 1, p. 966—969.
149. Chem. a. Eng. News, 1963, v. 26, № 41, p. 41.
150. Ross W. D. Anal. Chem., 1963, v. 35, № 11, p. 1596—1598.
151. Ross W. D., Wheeler G. Anal. Chem., 1964, v. 36, № 2, p. 266—268.
152. Timms P. L., Simpson C. C., Phillips C. S. G. J. Chem. Soc., 1964, № 279, p. 1467—1475.
153. Девятых Г. Г. и др. ДАН СССР, 1964, т. 156, № 5, с. 1105—1108.
154. Juvet R. S., Wachi F. M. Anal. Chem., 1960, v. 32, № 2, p. 290—291.
155. Tadmor J. J. Inorg. a. Nucl. Chem., 1961, v. 23, № 1—2, p. 158—159.
156. Keller R. A. J. Chromatogr., 1961, v. 5, № 3, p. 225—235.
157. Соколов Д. Н., Вакин Н. А. Зав. лаб., 1973, т. 39, № 3, с. 274—275.
158. Туркельтауб Г. Н., Лускина Б. М. Газо-жидкостная хроматография высококипящих соединений (обзор). М., НИИТЭХим, 1970, 48 с.
159. Principles and Practice of Gas Chromatography. Ed. by R. L. Pecsok. London. Chapman a. Hall, Ltd., 1959, p. 150.
160. Березкин В. Г. и др. В кн.: Газовая хроматография. Труды III Всесоюзной конференции. Дзержинск, 1966, с. 247—254.
161. Березкин В. Г., Генкин А. Н. Усп. хим., 1972, т. 41, № 6, с. 1136—1158.

162. Жуховицкий А. А. и др. В кн.: Теория и применение неподвижной фазы в газо-жидкостной хроматографии. Киев, Об-во «Знание» УССР, 1971, с. 47—54.
163. Козлов С. П., Афанасьев М. И. В кн.: Успехи газовой хроматографии. Казань, 1973, вып. 3, с. 118—132.
- 164*. Swinerton J. W., Linnenbom V. J., Check C. H. Anal. Chem., 1962, v. 34, № 4, p. 483—485.
165. Anal. Chem., 1963, v. 34, № 2, p. 27A.
166. Lysyj I., Newton P. R. J. Chromatogr., 1963, v. 11, № 2, p. 173—176.
167. Cieplinski E. W., Averill W., Ettre L. S. J. Chromatogr., 1962, v. 8, № 4, p. 550—554.
168. Glueckauf E. Gas Chromatography, 1958, Ed. by D. H. Desty. London. Butterworths, 1958, p. 69—89.
169. Киселев А. В., Худяков В. Л., Яшин Я. И. ЖФХ, 1973, т. 47, № 8, с. 2125—2126.
170. Lukas D. S., Ayers S. M. J. Appl. Physiol., 1961, v. 16, № 2, p. 371—374.
171. Wilson R. H. et al. J. Appl. Physiol., 1961, v. 16, № 2, p. 374—377.
172. Chambliss K. W., Nouse D. C. Clinical Chem., 1962, v. 8, № 6, p. 654—659.
173. Jeffrey P. G., Kipping P. J. Analyst, 1962, v. 87, № 1034, p. 379—382.
174. Жданов С. П., Киселев А. В., Яшин Я. И. ЖФХ, 1963, т. 37, № 6, с. 1432—1434.
175. Bandler M., Ständeke H., Borgardt M. Naturwis., 1965, Bd. 52, S. 345—347.
176. Rotzsche H., Stahlberg R., Steger E. J. Inorg. a. Nucl. Chem., 1966, v. 28, № 2, p. 687—688.
177. Попов А. Н., Горбачев В. М., Торгова Э. И. Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1966, № 11, вып. 3, с. 17—19.
178. Davis A. et al. J. Gas Chromatogr., 1963, v. 1, № 8, p. 23—26.
179. Chapman A. C. et al. J. Chem. Soc., 1960, p. 3608—3609.
180. Gimblett F. G. H. Chem. a. Ind., 1958, № 12, p. 365—366.
181. de Rose A., Gerrard W., Mooney E. F. Chem. a. Ind., 1961, № 36, p. 1449—1450.
182. Gudzinowicz B. I., Campbell R. H. Anal. Chem., 1961, v. 33, № 11, p. 1510—1512.
183. Feinland R., Sass I., Buckler S. A. Anal. Chem., 1963, v. 35, № 7, p. 920—921.
184. Apelblat A., Hornik A. J. Chromatogr., 1966, v. 24, № 1, p. 175—179.
185. Hardy C. I. J. Chromatogr., 1964, v. 13, № 2, p. 372—376.
186. Lewis J. S., Patton H. W. Gas Chromatography. Ed. by V. J. Coates, H. J. Noebels, I. S. Fagerson. N. Y. Acad. Press, 1958, 145—153.
187. Вигдергауз М. С., Рахманкулов Р. М. В кн.: Успехи газовой хроматографии. Казань, 1969, вып. 1, с. 45—48.
188. Kanazawa J., Kawahara T. Japan Analyst, 1964, v. 13, p. 1269—1272.
189. Hrivňák J., Pastorek I. Coll. Czechoslov. Chem. Comm., 1966, Bd. 31, № 8, S. 3402—34—5.
190. Hrivňák J. Chem. zvesti, 1966, v. 20, p. 600—602.
191. Benvenue A., Erro F. Previews and Reviews for gas chromatography. Aerograph. Wilkens Instrument and Research, May 1965, p. 6.
192. Hartmann C. H. Aerograph Research Notes. Varian Aerograph. Summer 1966, p. 1, 6.
193. Газовая хроматография пестицидов. Материалы I Всесоюзного совещания, Минск, 29.II—1.III.1972 г. Таллин, 1972.

* Ссылки 164—193 см. в Приложении.

ГЛАВА VII

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОПРИМЕСЕЙ

В предыдущих главах основное внимание было уделено хроматографическим методам анализа сложных смесей, в которых концентрации отдельных компонентов сравнимы. В этой главе будет рассмотрено хроматографическое определение весьма малых примесей. Решение этой задачи приобретает очень серьезное значение в связи с широким развитием производства полимерных материалов, для синтеза которых необходимы мономеры высокой чистоты. Даже ничтожные количества некоторых веществ, присутствующих в мономерах, в значительной степени нарушают режим полимеризации и других химических реакций, а также приводят к отравлению катализаторов. Надежные и высокочувствительные методы анализа примесей необходимы также в биологии, медицине, при производстве химических реактивов. Все большее значение приобретает разработка методов определения чистоты воздуха, воды, состава различных пищевых продуктов [1, 2].

Примеси, содержащиеся в исследуемой смеси в десятых и даже сотых долях процента, можно определять на обычных серийных газовых хроматографах без использования специальных приемов. Поэтому в дальнейшем под микропримесями будем подразумевать в основном примеси, содержание которых составляет тысячные доли процента или еще меньше. Для определения таких концентраций, как правило, необходима разработка специальных методик.

Особенности хроматографического определения примесей

Основной особенностью хроматографического определения примеси является, естественно, большое значение величины $m = q_1/q_2$ (где q_1 и q_2 — количества соответственно основного компонента и примеси). В гл. II было рассмотрено разделение при $m > 1$. Однако приведенные там методы расчета далеко не всегда можно признать надежными, поскольку определение примесей сопровождается, как правило, сильной перегрузкой колонки пробой, что вызывает

дополнительное размытие зон. Следует учитывать также влияние основного компонента на элюционные характеристики примеси, поскольку фактически элюирование примеси происходит на колонке с бинарным сорбентом, представляющим собой смесь неподвижной фазы с основным компонентом (при уменьшении концентрации последнего по длине колонки) или модифицированный основным компонентом адсорбент [3].

Для описания качества разделения основного компонента и примеси можно использовать те же критерии, что и для смесей с близкими концентрациями компонентов, но выбор условий разделения в значительной степени определяется необходимым размером пробы, который, в свою очередь, зависит от используемой аппаратуры и заданной чувствительности метода. По критерию ψ [см. уравнение (II,41)]

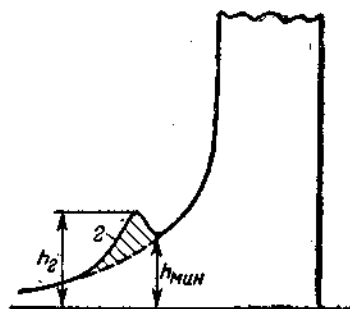


Рис. VII.1. Хроматограмма основного компонента (1) и примеси (2).

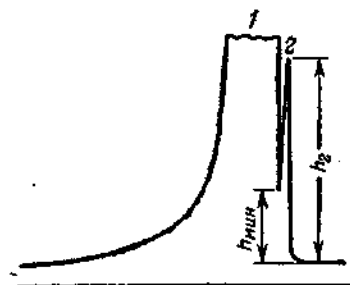


Рис. VII.2. Определение примеси этана (2) в этилене (1).

можно сравнивать качество отделения микропримеси от основного вещества при различных условиях [4]. При этом величина h_2 (рис. VII.1) характеризует чувствительность метода, а ψ — максимальную ошибку определения в том гипотетическом случае, когда соответствующая ветвь пика основного компонента после точки с ординатой $h_{мин}$ переходит в прямую, параллельную оси времени.

При выборе условий определения примесей следует учитывать, что асимметрия пика основного компонента в большинстве случаев связана с преимущественным размытием тыла. Поэтому при прочих равных условиях существенно лучшее разделение будет наблюдаться, если примесь элюируется до основного вещества. На рис. VII.2 в качестве примера приведена хроматограмма, полученная при определении примеси этана в этилене на хроматографе «Пай» с аргоновым ионизационным детектором (колонка длиной 4,9 м с широкопористым стеклом) при 100 °C и расходе аргона 50 мл/мин. Проба составляла 0,6 мл. В общем случае, если полярность молекул примеси больше, чем полярность молекул основного компонента, целесообразно использовать неполярный сорбент (и наоборот).

При введении в хроматографическую колонку пробы с концентрацией примеси $c_{пр}$, объем пробы вследствие сорбции уменьшается

в G_0 раз и соответственно повышается концентрация. В процессе элюирования ввиду размытия хроматографической полосы концентрация компонента в максимуме $c_{макс}$ убывает обратно пропорционально квадратному корню из длины сорбционного слоя (при отсутствии перегрузки) и в конце колонки становится равной

$$c_{макс} = P_D \frac{c_{пр} G_0}{\sqrt{L}} \quad (VII,1)$$

где P_D — коэффициент.

В результате десорбции пробы из колонки пик расширяется в G_0 раз и соответственно уменьшается концентрация. Таким образом,

$$c_{макс} = P_D \frac{c_{пр}}{\sqrt{L}} \quad (VII,2)$$

Концентрации определяемых примесей часто так малы, что их невозможно измерить даже при перегрузке колонки, когда величина $c_{макс}$ незначительно уменьшается с изменением L . Поэтому применяют различные способы концентрирования примесей. Так, в качестве насадки колонки целесообразно использовать вещество, сорбирующее основной компонент гораздо сильнее, чем примесь ($G_{01} > G_0$). В этом случае проба при вводе в колонку сжимается в G_{01} раз и соответственно повышается концентрация как основного компонента, так и примеси. Тогда для примеси после элюирования

$$c_{макс} = P_D \frac{c_{пр}}{\sqrt{L}} \frac{G_{01}}{G_0} \quad (VII,3)$$

При определении тяжелых примесей сорбцию проводят в условиях низкой температуры T_1 (в результате чего полосы сжимаются в G_{01} раз), а после выдувания основного компонента — хроматографическое разделение при более высокой температуре T_2 . При этом концентрация примеси в элюате увеличивается в G_{01}/G_{02} раз. Низкотемпературную сорбцию можно проводить как в предварительной секции, так и непосредственно в колонке. Если известно, что примесь полярна, обогащение целесообразно проводить в секции с полярным сорбентом.

Иногда для концентрирования примесей основной компонент полностью или частично удаляют путем конденсации. При этом концентрация примеси увеличивается в $1/(1+ac)$ раз (где c — начальная концентрация основного компонента в долях единицы, a — удаляемая часть его). Путем удаления основного компонента не только повышают концентрацию примеси, но и увеличивают четкость разделения, так как уменьшается величина m . Основной компонент можно удалять химическим путем до подачи смеси в колонку, непосредственно в колонке или после нее; можно использовать этот компонент в качестве газа-носителя или применять детектор, нечувствительный к основному компоненту. Указанные методы позволяют однократно обогащать пробы примесью. Методом многократного обогащения является хроматография [5]. Так, применяя термо-

динамический метод, который к тому же позволяет вести практически непрерывный анализ, можно осуществить процесс таким образом, что на хроматограмме будут отсутствовать пики основных легких компонентов. Весьма эффективны и изотермические фронтально-вытеснительные методы многократного обогащения [1], основанные на использовании хроматографии без газа-носителя.

Совершенно естественно, что при анализе микропримесей в сложных смесях следует использовать сочетание описанных способов с приемами анализа сложных систем.

Сравним две схемы анализа. Согласно первой, смесь разделяют на колонке длиной L_1 , выделяют фракцию, содержащую примесь (или часть ее), и разделяют эту фракцию на колонке длиной L_2 до получения критерия $K = 1$. Вторая схема предусматривает разделение смеси на колонке длиной $L = L_1 + L_2$, заполненной тем же сорбентом. При линейной изотерме сорбции в отсутствие перегрузки

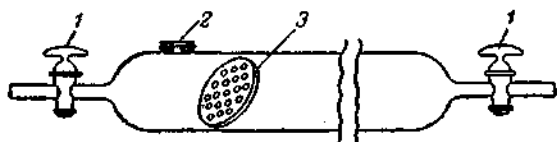


Рис. VII,3. Пипетка для приготовления газовых смесей:
1 — краны; 2 — резиновая пробка; 3 — тефлоновый диск с отверстиями.

колонки обе схемы дают идентичные результаты [6]. Однако использование первой схемы предпочтительнее либо при перегрузке колонки (если между секциями установить охлаждаемые ловушки для выделения промежуточной фракции), либо при условии, что секции заполнены сорбентами различной селективности (на первой ступени отделяется один мешающий компонент, на второй — другой). Один из вариантов многоступенчатого определения примесей описан в литературе [2, 7].

Для количественного определения примесей используют главным образом метод абсолютной калибровки, проводя расчет на основании экспериментально найденной зависимости между количеством примеси и соответствующим параметром пика. Методы приготовления калибровочных смесей могут быть разделены на статические, динамические и диффузионно-динамические. В первом методе смеси готовят в герметичных емкостях. Если, например, необходимо небольшое количество калибровочной смеси, то можно использовать стеклянную газовую пипетку (рис. VII,3), внутри которой находится тефлоновый диск с отверстиями (для перемешивания). Вначале пипетку с известной емкостью промывают потоком чистого основного компонента (или газа-носителя), затем краны закрывают и через резиновую пробку шприцем вводят рассчитанный объем газообразной примеси. После тщательного перемешивания отбирают шприцем пробу, которую вводят в дозатор хроматографа. Если примесь пред-

ставляет собой жидкость, то берут навеску ее в стеклянной ампуле, запаянную ампулу помещают в пипетку через отверстие, пипетку продувают потоком основного компонента, закрывают краны, разбивают ампулу тефлоновым диском и перемешивают содержимое пипетки [8].

В некоторых случаях калибровочную смесь готовят в несколько стадий. Пусть в первую пипетку емкостью 500 мл введен 1 мл определяемого вещества. Тогда концентрация его составит около 0,2%. Затем из первой пипетки во вторую того же объема переводят 1 мл полученной смеси. Концентрация примеси в новой смеси уже составит около $4 \cdot 10^{-4}\%$. В больших количествах калибровочные смеси готовят в тщательно очищенных и вакуумированных баллонах. Вначале в баллон поступает точно измеренное количество определяемого вещества (примеси), а затем вводят газ-носитель (или какой-либо другой газ) до получения давления, соответствующего необходимой концентрации примеси. Статические методы могут быть рекомендованы в случае получения не очень низких концентраций (до 10^{-3} — $10^{-4}\%$), поскольку адсорбция примесей стенками (металлом или стеклом) может вызвать изменение состава калибровочной смеси*.

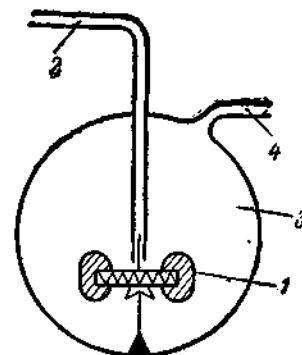


Рис. VII,4. Прибор для приготовления газообразных смесей методом экспоненциального разбавления [9]:
1 — магнитная мешалка; 2 — вход газа; 3 — смесильный сосуд; 4 — выход газовой смеси.

Наиболее простой метод — динамический основан на смешении потоков газа-разбавителя и дозируемой примеси. Здесь удовлетворительные результаты получаются при достаточно тонком регулировании потоков. Другой вариант динамического метода предусматривает барботирование газа через слой жидкости и насыщение его парами этой жидкости.

Одним из наиболее распространенных динамических методов получения смесей с низкими концентрациями веществ является предложенный Ловелоком [9] метод экспоненциального разбавления. На рис. VII,4 приведена схема прибора, включающего сосуд с мешалкой, который заполняется смесью с концентрацией примеси c_0 . Далее при непрерывном перемешивании через сосуд пропускают поток газа-разбавителя. Концентрация примеси в выходящем из сосуда газе может быть определена как

$$c = c_0 \exp\left(-\frac{V_{\text{г}} t}{V}\right) \quad (\text{VII.4})$$

* Это явление следует учитывать также при отборе проб исследуемых смесей, концентрировании примесей и при проведении хроматографического разделения.

где V_a — расход газа; t — время, измеряемое от момента начала пропускания газа; V — объем сосуда.

К диффузионно-динамическим следует отнести метод, предусматривающий пропускание потока газа над концом трубки, в которой находится жидкость. Пары этой жидкости, диффундируя, насыщают газовый поток. Более детально различные методы приготовления эталонных смесей рассмотрены в литературе [1].

Как уже указывалось, основным методом количественного определения примесей является метод абсолютной калибровки. Метод внутренней нормализации здесь применяют очень редко, так как точность количественной интерпретации мала даже в том случае, если основной пик записан на хроматограмме полностью. Метод внутреннего стандарта также применяется редко, в основном лишь при анализе жидких смесей. Это объясняется тем, что для получения достаточно точных результатов количество стандарта в пробе должно быть соизмеримо с количеством определяемой примеси, т. е. необходимо приготавливать смеси с весьма малым содержанием примеси.

При достаточно полном разделении пиков в качестве основного параметра используют высоту h . При частичном разделении мерой концентрации выбирают площадь пика, причем для ее определения проводят искусственную нулевую линию, представляющую собой продолжение контура пика основного компонента (см. рис. VII,1)

Прямое определение примесей

Изотермическое разделение больших проб. Как было показано выше, чувствительность увеличивается при перегрузке колонки. В связи с этим при определении микропримесей часто вводят непосредственно в хроматографическую колонку большое количество смеси и проводят разделение в изотермических условиях. Одним из первых в этом направлении работал Пич [10], который определял примеси кислорода, окиси углерода, азота и легких углеводородов в этилене. В качестве детекторов он использовал обычный катарометр, а в ряде случаев — даже азотометр со щелочью.

Некоторые данные, относящиеся к работам по изотермическому разделению больших проб, приведены в табл. 29 *Приложения*. Из этих данных видно, что при использовании катарометров путем увеличения пробы можно добиться чувствительности порядка 10^{-4} % (разумеется, для этого пригоден далеко не любой катарометр). Такая чувствительность удовлетворительна для решения ряда практических задач. Если концентрация примеси еще меньше, то с помощью катарометра уже не удается определить примесь даже в случае весьма значительного увеличения пробы (другими словами, определение примесей без концентрирования можно проводить тогда, когда чувствительность концентрационного детектора отвечает концентрации примесей в исходной пробе или чувствительность потокового детектора — соответствующему потоку).

Поскольку одним из факторов, лимитирующих увеличение пробы при определении микропримесей, является снижение эффективности разделения, что особенно заметно при больших значениях m , весьма целесообразно применять в качестве газа-носителя основной компонент (если определяемое свойство его, например теплопроводность, заметно отличается от соответствующего свойства примеси). При этом на хроматограмме пик основного компонента отсутствует, что ведет к получению более отчетливых пиков примесей. Туркельтауб [11] предложил методику определения метана и этана в воздухе при чувствительности порядка 10^{-4} — 10^{-5} % (детекторы — интерферометр и титрометрический газоанализатор). Уилкинс и Уилсон [12] определяли примеси кислорода, азота и других газов в гелии при использовании чистого гелия в качестве газа-носителя. Чувствительность при этом достигала $5 \cdot 10^{-4}$ %.

Очевидно, для «удаления» с хроматограммы пика основного компонента в ряде случаев (при использовании катарометра) можно применять газ-носитель (индивидуальный или смешанный), теплопроводность которого близка к теплопроводности основного вещества.

Использование высокочувствительных детекторов. Высокая чувствительность β -ионизационных, пламенно-ионизационных и других детекторов позволяет использовать их при определении микропримесей самых различных веществ. При этом достигается чувствительность порядка 10^{-4} — 10^{-5} % при сравнительно небольшом объеме пробы. Так, разработана методика определения ацетиленов в этилене [13]. Для того чтобы пик примеси появлялся на хроматограмме до пика основного компонента, используют неполярный сорбент: кирпич, пропитанный 30% *n*-гептадеканом.

На рис. VII,5 приведена хроматограмма, полученная при 24 °C на колонке длиной 6 м, с внутренним диаметром 4 мм, детектор — пламенно-ионизационный, объем пробы 0,2 мл, расход газа-носителя (азота) 27,4 мл/мин. При наличии в этилене более тяжелых примесей после элюирования ацетиленов следует использовать обратную продувку. Чувствительность метода составляет 10^{-4} — $2 \cdot 10^{-5}$ % (в зависимости от типа пламенно-ионизационного детектора).

Определение этана в этилене (см. рис. VII,2) проводят на полярном сорбенте, чтобы вначале регистрировался пик этана. Поэтому колонку длиной 4,9 м с внутренним диаметром 4 мм заполняют широкопористым стеклом (методика приготовления сорбента описана в гл. II).



Рис. VII,5. Хроматограмма, полученная при определении примесей метана (1) и ацетиленов (2) в этилене (3).

Известно, что ионизационные детекторы могут быть нечувствительны или слабо чувствительны к некоторым веществам. Если основной компонент анализируемой смеси является именно таким веществом, то достигается уменьшение величины m и повышение четкости разделения. Это было использовано при определении примеси бензола в четыреххлористом кремнии на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором [14], а также при определении фенолов [15] и жирных кислот [16] в водных растворах.

Для повышения чувствительности ионизационных детекторов при анализе перманентных газов предложено несколько методов. В одном из них [17] в качестве газа-носителя вместо аргона использован гелий. Это позволяет ионизировать в детекторе кислород, аргон и другие компоненты и определять их содержание при концентрациях порядка $10^{-4}\%$. Другие методы [18—20] основаны на введении в аргон весьма малых количеств органических веществ, что также способствует ионизации молекул благородных газов.

Селективные высокочувствительные детекторы типа эмиссионного, термоионного, электрозахватного и др. [21, 22] также применяют для анализа микропримесей. Например, разработана [23] методика определения алкилпроизводных свинца в бензине при содержании их от 3 до 20 мг/л при использовании электрозахватного детектора. Этот же детектор применяют для определения других металлоорганических соединений [24]. Остатки фосфорсодержащих пестицидов в растительных и животных тканях определяют с помощью термоионного детектора [25].

Концентрирование примесей

Для концентрирования примесей можно использовать химические, термохимические и сорбционные методы. Так, Рей [26] концентрировал неолефиновые примеси в этилене химическими методами, поглощая этилен непосредственно в первой секции хроматографической колонки, заполненной углем, пропитанным бромом. Аналогично толуол поглощался серной кислотой [27], двуокись углерода — диэтаноламином [28], дивинилмалеиновым ангидридом [29].

Для отделения примесей от основного компонента широко используют термохимические методы, вымораживая примеси [30, 31] или основные компоненты [32] в охлаждаемых ловушках. Методика концентрирования примесей в воздухе при помощи ловушки с углем разработана Вестом с сотр. [33]. Чувствительность при этом составляет 10^{-3} — $10^{-4}\%$, а объем проб — порядка 20 л. После вымораживания ловушку быстро нагревают и сконцентрированные компоненты подают в хроматографическую колонку. Предложен метод определения углеводородов C_6 — C_{10} в газе пиролиза [34, 35], с использованием прибора с катарометром и системы для низкотемпературной абсорбции. Серпине [36], а также Вяхирев с сотр. [37] использовали для выделения примесей препаративный газовый хроматограф. Для определения летучих примесей в тяжелых веществах типа смазочных

масел примеси обычно испаряют из пробы, концентрируют в ловушке и после вторичного испарения вводят в хроматографическую колонку. Весьма интересен хроматографический метод определения температуры вспышки смазочных масел на основе измерения концентраций примесей (в основном селективных растворителей, используемых для очистки) [38]. Этот метод гораздо универсальнее и точнее, чем обычный метод определения температуры вспышки.

Данные, характеризующие некоторые методы определения примесей, основанные на удалении основного компонента, приведены в табл. 30 *Приложения*.

Значительные возможности концентрирования примесей обеспечивают сорбционные методы — различные варианты хроматографии без газа-носителя [39]. Был разработан метод фронтального концентрирования легких примесей [40]. Перед опытом колонку продувают газом, сорбирующимся существенно слабее любого из компонентов исследуемой смеси. В то же время основное вещество пробы сорбируется находящейся в колонке насадкой гораздо сильнее, чем примесь. В этом случае при движении исследуемой смеси по колонке будет образовываться зона легкой примеси (см. гл. I). Такое концентрирование дает возможность определять 10^{-4} — $10^{-6}\%$ примесей, присутствующих в мономерах и воздухе [1]. На этом принципе основана, в частности, работа хроматографа «Луч» конструкции Держинского филиала ОКБА (концентрирование примесей в воздухе осуществляется в предварительно вакуумированной колонке).

Выше было показано, что неизотермическое разделение является весьма эффективным средством концентрирования примесей и, следовательно, увеличения чувствительности методов анализа. В табл. 31 *Приложения* приведены данные для некоторых методов разделения, основанных на низкотемпературной сорбции пробы в колонке или в предварительной секции с последующим нагреванием пробы и хроматографическим разделением. При достаточно больших пробах (порядка нескольких литров) можно повысить чувствительность анализа до $10^{-7}\%$.

В литературе описаны работы, посвященные хроматермографическому определению микропримесей. Так, при использовании катарометра с небольшой чувствительностью можно определить двуокись углерода, присутствующую в кислороде в концентрации до $2,5 \cdot 10^{-5}$ объемн. % [41]. Для этого колонку длиной 1,2 м с внутренним диаметром 9 мм заполняли молекулярным ситом 13X. Пробу (до 50 л) сначала пропускали через колонку, трехходовой край и газовые часы (расход газа 2,5 л/мин), затем край переключали и

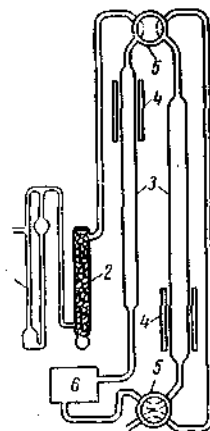


Рис. VII.6. Схема циркуляционной теплодинамической установки [42]: 1 — реометр; 2 — осушитель с хлоридом кальция; 3 — колонка; 4 — движущиеся плечи; 5 — четырехходовые краны; 6 — катарометр.

в колонку подавали газ-носитель, при этом одновременно начинали перемещать вниз обогревающую печь. Газом-носителем служил анализируемый газ, причем присутствие в нем двуокиси углерода практически не отражалось на точности определения, так как общее количество газа-носителя было значительно меньше взятой пробы. Максимальная температура в колонке составляла около 375 °С, скорость движения печи 8 см/мин, скорость движения газа-носителя 1,3 см/с.

Жуховицкий и Туркельтауб [42] использовали для концентрирования примесей циркуляционную теплодинамическую установку (рис. VII,6), состоящую из двух колонок 3 с силикагелем МСМ, подвижных электрических печей 4 (температура от 50 до 200 °С), кранов 5 для переключения потока газа и катарометра 6. Поток анализируемого газа проходит через первую колонку в катарометр и вторую колонку при одновременном движении печи вдоль первой колонки навстречу потоку газа. После того как печь полностью опустится, краны переключают и поток из второй колонки вновь направляют в первую колонку (при одновременном движении второй печи). Таким образом осуществляется многократное обогащение пробы тяжелой примесью. Кайзер [2, 43], используя теплодинамический метод, определял до 10^{-10} % примесей.

Определение микропримесей в сложных смесях

Определение микропримесей в многокомпонентных смесях осложняется тем, что вследствие значительного перекрытия пиков примесей и основных компонентов необходимо сочетать приемы, используемые для анализа сложных систем, с методами определения микропримесей. Разработан [44] хроматографический метод определения малых концентраций (порядка $5 \cdot 10^{-4}$ %) пропандиена и метил-ацетиленов в пропан-пропиленовой фракции, содержащей до 0,5% углеводородов C_4 . При этом использовано двухступенчатое разделение на колонках с силиконовым маслом и диэтилформамидом на стерхамоле. Выделенные на первой ступени фракции конденсируются в охлаждаемой ловушке, которая служит дозатором для второй ступени.

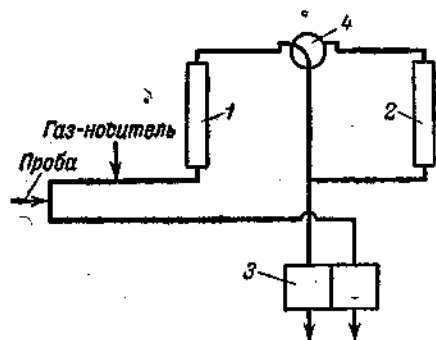


Рис. VII,7. Схема прибора для определения микропримесей ацетиленовых и диеновых углеводородов:

1 — колонка с диизобутилфталатом; 2 — колонка с сульфоланом или диметилсульфоланом; 3 — камеры детектора; 4 — трехходовой кран.

Предложена методика определения ацетилена, метилацетиленов, этилацетиленов, пропандиена и дивинила в газе пиролиза и его фракциях [45, 46]. Основная трудность при использовании этой методики

состоит в том, что наложение пиков не позволяет разделять алкадиены и алкины с двумя, тремя и четырьмя углеродными атомами на колонке обычной эффективности с каким-либо индивидуальным или смешанным сорбентом в течение приемлемого промежутка времени, поскольку в анализируемой смеси содержатся также алканы и алкены. Так, при разделении на полярных сорбентах (сульфолан, диметилсульфолан и т. д.) пик ацетиленов налагается на пики бутенов, при разделении на неполярных сорбентах этилацетилен элюируется вместе с дивинилом, изобутином и *n*-бутином-1. Использование слабополярных фаз (типа фталатов) приводит к взаимному наложению пиков метилацетиленов, изобутинов и *n*-бутинов-1, а также дивинила и этилацетиленов. Разделение возможно при использовании двух колонок с сорбентами различной полярности и системы для переключения потока газа-носителя.

Схема такой установки изображена на рис. VII,7. Она состоит из двух колонок 1 и 2 длиной по 3 м и внутренним диаметром 4 мм каждая. Колонка 1 заполнена инзенским кирпичом (0,25—0,5 мм), пропитанным 25% диизобутилфталатом, колонка 2 — кирпичом с 30% сульфолана или диметилсульфолана. На первой колонке можно получить пики следующих компонентов: водород + метан, этан + этилен, ацетилен, пропан, пропилен, изобутан, пропандиен *n*-бутан, изобутен + *n*-бутен-1 + метилацетилен, *n*-бутен-2, дивинил + этилацетилен. На второй колонке можно затем отделить метилацетилен, дивинил и этилацетилен. Для определения ацетиленов, пропандиена и метилацетиленов вначале проводят разделение лишь на первой колонке (А, рис. VII,8). После выхода пропандиена 1 переключают прибор на последовательную работу двух колонок (В) до окончания выхода *n*-бутана 2. Затем из первой колонки непосредственно в детектор элюируют (А') смесь дивинила с этилацетиленом 3. Повторное переключение колонок на последовательную работу (В') позволяет разделить изобутен + бутен-1 4 и метилацетилен 5.

Для определения дивинила и этилацетиленов (рис. VII,9) колонки соединяют последовательно после выхода смеси метилацетиленов с изобутином и *n*-бутином-1. В смесях, содержащих циклопропан,

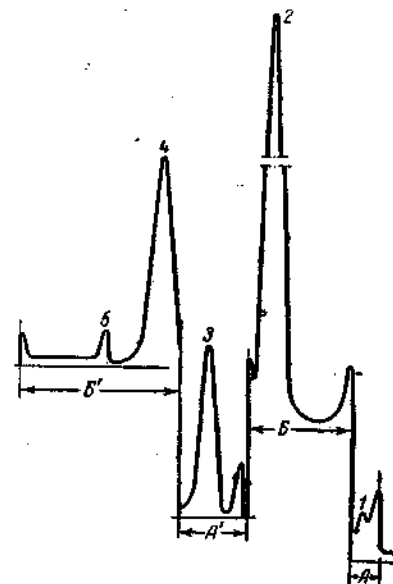


Рис. VII,8. Хроматограмма газа пиролиза при разделении на колонке, заполненной диизобутилфталатом (А, А'), и последовательном ее соединении с колонкой, заполненной сульфоланом (В, В'), температура комнатная: 1 — пропандиен; 2 — *n*-бутан; 3 — дивинил + этилацетилен; 4 — изобутен + *n*-бутен-1; 5 — метилацетилен.

который элюируется на первой колонке вместе с пропандиеном, эти компоненты можно аналогичным образом разделить на колонке с сульфоланом или диметилсульфоланом.

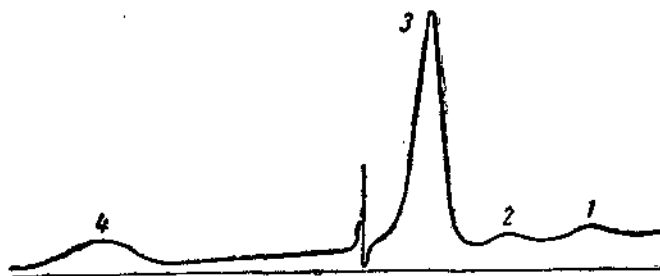


Рис. VII,9. Хроматограмма, полученная при определении дивинила и этилацетилена:

1 — транс-бутен-1; 2 — цис-бутен-1; 3 — дивинил; 4 — этилацетилен.

Чувствительность метода при использовании ионизационного детектора и пробы 5—6 мл составляет около $10^{-4}\%$.

Предложена методика для определения содержания пропандиена и метилацетилена в пропан-пропиленовой фракции, пригодная для

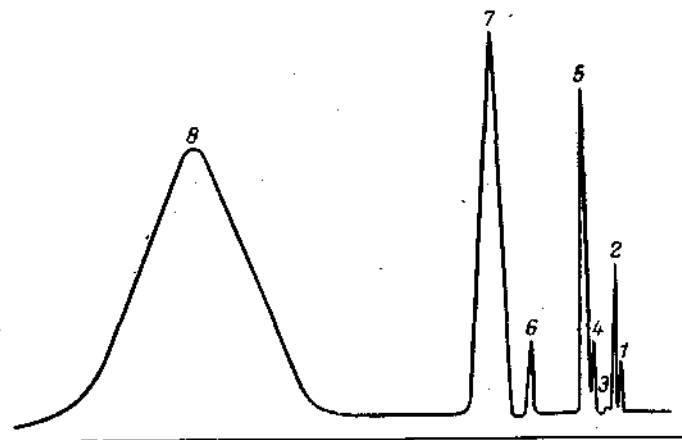


Рис. VII,10. Хроматограмма бутан-бутиленовой фракции:

1 — воздух; 2 — метан; 3 — диоксид углерода; 4 — этилен; 5 — этан; 6 — вода; 7 — пропилен + пропан; 8 — C_4 + выше.

автоматического анализа технологического потока [47]. Поскольку регулирование процесса гидроочистки осуществляется по суммарному содержанию пропандиена и метилацетилена, целесообразно регистрировать оба компонента в виде одного пика. Данные по удерживаемым объемам этих веществ свидетельствуют о том, что поставленная задача может быть решена только при использовании слабополярного сорбента. Подобрать индивидуальную неподвижную фазу

с необходимыми сорбционными свойствами затруднительно, поэтому было признано целесообразным применять составную колонку, включающую секцию с 20% *n*-гептадекана на инзенском кирпиче и секцию с 20% диннадецилфталата на том же носителе (см. рис. II, 23 и II, 24).

Схема с обратной продувкой применена [48] при определении влажности сжиженных углеводородных газов. На рис. VII, 10 приведена хроматограмма бутан-бутиленовой фракции, полученная на колонке длиной 6 м, внутренним диаметром 4 мм с полисорбом-1 при 80 °C (детектор — катарометр). Сумма углеводородов C_4 и выше элюируется в обратном направлении*.

ЛИТЕРАТУРА

1. Березкин В. Г., Татаринский В. С. Газо-хроматографические методы анализа примесей. М., «Наука», 1970, 206 с.
2. Кайзер Р. В кн.: Успехи хроматографии. М., «Наука», 1972, с. 193—214.
3. Вигдергауз М. С., Рахманкулов Ш. М., Марьяхин Р. Х. В кн.: Материалы научной конференции. ИОФХ им. А. Е. Арбузова АН СССР, Казань, 1971, с. 137—141.
4. Вигдергауз М. С., Афанасьев М. И., Гольберт К. А. Усп. хим., 1963, т. 32, № 6, с. 754—771.
5. Жуховицкий А. А. В кн.: Успехи хроматографии. М., «Наука», 1972, с. 163—169.
6. Вигдергауз М. С., Гольберт К. А. «Нефтехимия», 1962, т. 2, № 6, с. 852—860.
7. Deans D. R. Chromatographia, 1968, v. I, № 1—2, p. 18—22.
8. Влодавец М. Л. и др. В кн.: Газовая хроматография. Труды II Всесоюзной конференции. М., Изд. АН СССР, 1964, с. 261—264.
9. Ловелок Дж. В кн.: Газовая хроматография. Труды международного симпозиума по газовой хроматографии в Эдинбурге. Пер. с англ. под ред. А. А. Жуховицкого и Н. М. Туркельтауба. М., «Мир», 1964, с. 27—44.
10. Pietsch H. Erdöl u. Kohle, 1958, Bd. 11, № 3, S. 157—159; № 10, S. 702—705.
11. Туркельтауб Н. М. ЖАХ, 1950, т. 5, № 4, 200—210.
12. Wilkins M., Wilson J. D. A. Atomic Energy Res. Establ., 1959, c/R 2809, 72 p.
13. Вигдергауз М. С., Андреев Л. В. Зав. лаб., 1965, т. 31, № 5, с. 550—552.
14. Туркельтауб Н. М., Айнштейн С. А., Кузнецов Б. В. Химия и технол. топлив и масел, 1961, № 12, 44—50.
15. Шима И. Сб. докладов на конференции по фенольным сточным водам. НИИ водного хозяйства. Прага — Москва, 1960, с. 241—248.
16. Eshery E. M., Koerner W. E. Anal. Chem., 1961, v. 33, № 1, p. 146—147.
17. Willis V. Nature, 1959, v. 184, № 4690, p. 894.
18. Berry R., Nature, 1960, v. 188, № 4750, p. 578—579.
19. Lesser R. Angew. Chem., 1960, Bd. 72, № 21, S. 775—777.
20. Гайер М. и др. В кн.: Газовая хроматография. Труды II Всесоюзной конференции. М., Изд. АН СССР, 1964, с. 421—425.
21. Grant D. W. Gas Chromatography. Ed. by D. H. Desty. London. Butterworths, 1958, p. 142—154.
22. Lovelock J. E., Lipsky S. R. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, № 2, p. 431—433.
23. Dawson J. H. Anal. Chem., 1963, v. 35, № 4, p. 542—545.

* В цитируемой работе описана система пробоотбора сжиженного газа

24. Мошьер Р., Сиверс Р. Газовая хроматография хелатов металлов. Пер. с англ. под ред. А. А. Жуховицкого и О. Д. Стерлигова. М., «Мир», 1967. 175 с.
25. Методы — спутники в газовой хроматографии. Пер. с англ. под ред. В. Г. Березкина. М., «Мир», 1972. 398 с.
26. Ray N. H. Analyst, 1955, v. 80, № 957, p. 853—860; 1956, v. 81, № 958, p. 56—57.
27. Березкин В. Г., Стрижков Б. В., Татаринский В. С. «Нефтепереработка и нефтехимия», 1967, № 8, с. 26—28.
28. Березкин В. Г., Горшунов О. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, № 11, с. 2069—2070.
29. Janak J., Novak J. Coll. Czechoslov. Chem. Comm., 1959, v. 24, № 2, p. 384—390.
30. Lewney D. M. G., Cerato C. C. Anal. Chem., 1959, v. 31, № 9, p. 1011—1014.
31. Holzhäuser H. Gas — Chromatographie. Vorträge u. Material zum I. Symposium über Gas — Chromatographie in Leipzig. Oktober 1958, S. 86—122.
32. Aubeau R., Champreix L. Ind. atom., 1960, v. 4, № 11—12, p. 78—86. РЖХим., 1961, т. 16, реф. Д143.
33. West P. W., Sen B., Gibson N. A. Anal. Chem., 1958, v. 30, № 8, p. 1390—1397.
34. Вигдергауз М. С., Гольберт К. А. В кн.: Органический анализ. Труды комиссии по аналитической химии АН СССР. М., Изд. АН СССР, 1963. т. 13, с. 257—263.
35. Вигдергауз М. С. Промышленно-экономический бюллетень, Куйбышев, 1961, № 12, с. 27—30.
36. Segrinet J. Chim. anal., 1960, v. 42, № 9, p. 433—436.
37. Вяхирев Д. А. и др. Труды по химии и хим. технол., 1961, т. 4, № 3, с. 490—497.
38. Petrol. Refiner, 1960, v. 39, p. 193.
39. Жуховицкий А. А. и др. В кн.: Газовая хроматография. Труды III Всесоюзной конференции. Дзержинск, 1966, с. 74—86.
40. Мирзаянов В. С. и др. Зав. лаб., 1963, т. 25, № 10, с. 1166—1168.
41. Вагин Е. В., Петухов С. С., Железняк В. И. Зав. лаб., 1962, т. 28, № 2, с. 140—141.
42. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. В кн.: Газовая хроматография. Труды I Всесоюзной конференции. М., Изд. АН СССР, 1960, с. 107—117.
43. Kaiser R. Chromatographia, 1968, v. 1, № 5—6, p. 199—202; 1972, v. 5, № 11, 281—283.
44. Heuschkel C., Wolny J., Skoczowski S. Erdöl u. Kohle, 1960, Bd. 13, № 2, S. 98—99.
45. Вигдергауз М. С. и др. Зав. лаб., 1962, т. 27, № 2, 149—150.
46. Вигдергауз М. С., Гольдберт К. А. «Нефтехимия», 1961, т. I, № 5, с. 706—715.
47. Вигдергауз М. С., Афанасьев М. И. ЖАХ, 1964, т. 19, № 9, с. 1122—1127.
48. Амиров К. М., Телешова М. Н., Вигдергауз М. С. В кн.: Успехи газовой хроматографии. Казань, 1973, вып. 3, с. 164—176.
- 49*. Nodor G. Z. anal. Chem., 1958, Bd. 164, № 1, S. 120—127.
50. Методы исследования продуктов нефтепереработки и нефтехимического синтеза. Под ред. А. Н. Александрова, М. И. Деметьевой, Я. Э. Шмуляковского. Л., Госонтехиздат, 1962. 232 с.
51. Bennett C. E. и др. Anal. Chem., 1958, v. 30, № 5, p. 898—902.
52. Bua E., Manaresi R., Motta L. Anal. Chem., 1959, v. 31, № 11, p. 1910—1911.
53. Schols J. A. Anal. Chem., 1961, v. 33, № 3, p. 359—360.

54. Reinhardt M., Otto R., Hoffmann G. Chem. Techn., 1964, Bd. 16, № 2, S. 110—111.
55. Scott C. G. Gas, Chromatography 1960. Ed. by R. P. W. Scott. London. Butterworths, 1960. p. 372—386.
56. Яворская С. Ф. В кн.: Органический анализ. Труды комиссии по аналитической химии АН СССР. М., Изд. АН СССР, 1963, т. 13, с. 269—276.
57. Scott C. G., Phillips C. S. G. Nature, 1963, v. 199, № 4886, p. 66—67.
58. Синохара Такуми, Окуса Тадао, Онода Ютака. Бунсэки кагаку, 1961, т. 10, № 3, с. 241—245.
59. Galway A. K. Talanta, 1963, v. 10, № 3, p. 241—244.
60. Brenner N., Ettre L. S. Anal. Chem., 1959, v. 31, № 11, p. 1815—1818.
61. Вагин Е. В. В кн.: Успехи хроматографии. М., «Наука», 1972, с. 262—267.
62. Knipschild J., Pagnier G. Brennstoff — Chemie, 1963. Bd. 44, № 1, S. 8—10.
63. Алексеева А. В., Гольберт К. А. Зав. лаб., 1961, т. 27, № 8, с. 972—975.
64. Sverak L., Reiser P. L. Microchim. Acta, 1958, № 3, S. 426—433.
65. Gaulin C. A. e. a. Chem. Eng. Progr., 1958, v. 56, № 9, p. 49—52.
66. Туркельтауб Н. М. и др. В кн.: Органический анализ. Труды комиссии по аналитической химии АН СССР. М., изд. АН СССР, 1963, т. 13, с. 284—289.

* Ссылки 49—66 см. в Приложении.

ПРЕПАРАТИВНАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Газовую хроматографию можно использовать не только для качественного и количественного анализа, но и в препаративных целях: для очистки и выделения вновь синтезированных веществ; выделения неизвестных компонентов анализируемой смеси с последующей идентификацией их другими методами; для концентрирования примесей; выделения узких фракций из сложных смесей с последующим определением их состава методом аналитической газовой хроматографии; для получения чистых эталонных веществ, необходимых для калибровки аналитических приборов.

Широкие теоретические и экспериментальные исследования в области методов хроматографического выделения чистых веществ [1—4] являются основой для перехода к промышленной хроматографии — крупнотоннажному заводскому методу разделения. Уже сейчас имеются данные [4—7] об установках, позволяющих выделять до тысячи тонн в год целевого продукта.

Естественно, что повышение производительности хроматографических установок путем простого увеличения размера вводимой пробы и увеличения диаметра колонны далеко не всегда может быть достигнуто вследствие ухудшения четкости разделения и, следовательно, получения недостаточно чистых продуктов. Поэтому значительное число работ посвящено различным конструктивным усовершенствованиям препаративных колонн и разработке непрерывных схем разделения. Загрязненность получаемых продуктов объясняется недостаточной четкостью хроматографического разделения, недостаточной чистотой газа-носителя (конденсация тяжелых примесей в ловушке вместе с выделяемым компонентом), летучестью неподвижной фазы, загрязнением в ловушке и коммуникациях. Влияние примесей в газе-носителе можно проследить на следующем примере. В колонке диаметром 5 см разделяли 100 г смеси, содержащей 50% целевого компонента. Газ-носитель, содержащий 100 мг/л конденсирующихся примесей, проходил по колонке со скоростью 5 см/с. Время отбора фракции составляло 3 мин. Если считать, что объем газа-носителя во фракции элюата, содержавшей зону выде-

ляемого компонента, существенно больше объема самого компонента, то масса примесей в газе-носителе, осевших в ловушке вместе с выделяемым веществом, составила около 1,7 г. Чистота полученного продукта оказалась равной 96,5%.

Можно оценить также загрязнение продукта неподвижной фазой. Для этого необходимо знать летучесть неподвижной фазы при рабочей температуре (имеется в виду суммарное содержание летучих веществ, включая пары неподвижной фазы, а также вещества, образующиеся при ее термической деструкции или в результате взаимодействия с кислородом, присутствующим в газе-носителе). Летучесть неподвижной фазы существенно ограничивает применение газожидкостной препаративной хроматографии для выделения высококипящих соединений. Считается, что неподвижная жидкость должна кипеть при температуре по крайней мере на 200 °C выше температуры кипения самого тяжелого компонента разделяемой смеси.

Таким образом, газовая хроматография может быть эффективным средством получения веществ высокой степени чистоты (в том числе изомерных соединений) при условии тщательного подбора оптимальных условий процесса.

Препаративная колонка и ее производительность

Основной характеристикой установки для препаративной газовой хроматографии является ее *производительность* [8], т. е. количество вещества (сырья или выделяемого соединения), перерабатываемого или получаемого в единицу времени, при заданной степени разделения.

Рассмотрим связь между производительностью колонки и другими рабочими параметрами в отсутствие перегрузки колонки. Из соотношений (II,1) и (II,100) получаем:

$$K_0 = \frac{\Delta V_{yA}}{9,4V_{np}} \quad (\text{VIII,1})$$

Из уравнения (VII,1) с учетом равенства (II,80) следует, что отношение объема пробы, поступающей в колонку, к продолжительности разделения равно:

$$\frac{V_{np}}{t} = \frac{\Delta V_{yA} V_A}{9,4 V_{yA} K_0} \sim \frac{K_c V_A}{K_0} \quad (\text{VIII,2})$$

Если выделяемый компонент не является наиболее сильно сорбирующимся, то правую часть уравнения (VIII,2) следует умножить на отношение общих коэффициентов Генри выделяемого и последнего компонентов.

В случае перегрузки колонки уравнение (II,108) принимает вид

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_0} + p \frac{\omega_{np}}{LS \Delta T_0} = \frac{1}{K_0} + \frac{\omega_{np}}{t_{yA} K_c V_A} \quad (\text{VIII,3})$$

где ω_{np} — доля ширины пика, обусловленная размером пробы.

Из рис. II,52 видно, что в первом приближении $\omega_{пр} \approx \Delta V_{пр}$, где $\Delta V_{пр}$ — избыток пробы по отношению к величине, определяемой неравенством (II,100).

Из уравнения (VIII,3) следует, что

$$\frac{1}{K} = \frac{4,7V_{пр}}{t_{уд}K_cV_a} + \frac{\Delta V_{пр}}{t_{уд}K_cV_a} \quad (VIII,4)$$

$$\frac{V_{пр}}{t} \sim \frac{K_cV_a}{K} \quad (VIII,5)$$

Величина $V_{пр}$ включает и объем газа-носителя, перемешанного с пробой во время ее ввода в колонку. Поэтому если производительность характеризуется количеством введенного в дозатор вещества, то левую часть соотношения (VIII,5) следует разделить на коэффициент разбавления пробы. Если же производительность определяется количеством выделенного компонента, то левую часть выражения (VIII,5) нужно умножить на концентрацию этого вещества.

Необходимая степень разделения K определяется требуемой чистотой компонента, а также целесообразностью его полного выделения из смеси.

Введем еще понятие *удельной производительности* колонки (производительность на единицу площади поперечного сечения):

$$\frac{V_{пр}}{St} \sim \frac{K_c\alpha}{K} \quad (VIII,6)$$

Эту величину можно использовать для сравнения работы двух колонок различного диаметра.

Таким образом, производительность колонки пропорциональна коэффициенту селективности, сечению колонки и линейной скорости газа-носителя, если при их увеличении степень разделения не уменьшается. В противном случае для восстановления заданного K необходимо удлинить колонку, что увеличивает продолжительность разделения. Удельная производительность препаративной колонки может составлять 2—6 см³/(ч·см²) по целевому продукту.

Повышения производительности можно добиться различными способами. Во-первых, можно увеличить селективность сорбента и сорбционную емкость колонки без существенного ухудшения эффективности разделения. Это обеспечивается правильным выбором неподвижной фазы, увеличением степени пропитки, понижением температуры разделения, увеличением диаметра колонки и использованием нескольких параллельных колонок.

Поскольку проба в препаративной газовой хроматографии существенно больше, чем в аналитической, целесообразно иметь колонку большой селективности*. Этого можно добиться, наряду с выбором соответствующего сорбента, понижением рабочей температуры ко-

* Из разных фаз с близкой селективностью выбирают фазу с минимальным временем удерживания.

лонки (когда для данных веществ при понижении температуры K_c возрастает и продолжительность разделения увеличивается в меньшее число раз, чем коэффициент селективности).

При увеличении степени пропитки одновременно увеличивается селективность колонки и ухудшается эффективность (вследствие образования толстой пленки неподвижной жидкости). Поэтому всегда существует некоторый оптимальный процент пропитки, при котором количество разделяемой смеси максимальное. На рис. VIII,1 приведены графики зависимости ВЭТТ от объема пробы для колонок с различной степенью пропитки (длина колонки 1,5 м, внутренний диаметр 17,7 мм) [9]. Хотя при большой степени пропитки и малых пробах ВЭТТ существенно больше, с увеличением пробы она все же растет медленнее, и поэтому кривые пересекаются. Если

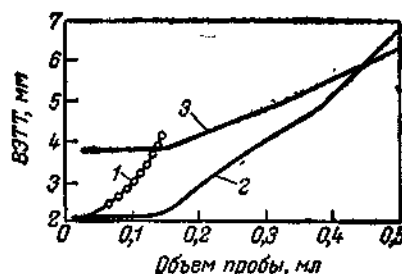


Рис. VIII,1. Зависимость ВЭТТ от объема жидкой пробы (н-пентана) при различной степени пропитки [9]: 1 — 10%; 2 — 20%; 3 — 30% динонилфталата на хромосорбе.



Рис. VIII,2. Зависимость производительности колонки с дибутилфталатом на кирпиче от степени пропитки [10].

учесть, что большая степень пропитки обуславливает увеличение продолжительности разделения, то на основании графика можно сделать следующий вывод: при ВЭТТ < 0,7 см (а вероятно, и при 0,9—1,0 см) большую производительность имеет колонка со степенью пропитки динонилфталатом, равной 20%. Лишь при таких значениях ВЭТТ, когда кривая 3 лежит гораздо правее кривой 2 (отношение объемов пробы должно приблизительно равняться 15), целесообразно использовать колонку с 30% неподвижной фазы.

Из графика зависимости между степенью пропитки (дибутилфталат на кирпиче) и производительностью установки (разделение смеси изо- и н-пентанов) видно, что оптимальные результаты также можно получить на колонке с 20% неподвижной жидкости (рис. VIII,2). В других случаях наилучшие результаты получены на колонках с высокой степенью пропитки (до 30—35%).

Высокие концентрации сорбата в неподвижной фазе, характерные для препаративной хроматографии, часто приводят к получению асимметричных пиков вследствие работы в нелинейной области изотермы сорбции. Если условия разделения подобрать так, чтобы для первого компонента разделяемой пары было характерно

преимущественное размытие тыла, а для второго — размытие фронта [11], производительность preparативной установки может быть повышена. На рис. VIII,3 приведены хроматограммы смеси ацетона и изопропанола, полученные на колонке длиной 1,6 м, внутренним диаметром 14 мм с 26% динонилфталата на хромосорбе А. При увеличении размера пробы от 0,2 до 1,2 мл жидкости соответствующее ухудшение четкости разделения не оказывает существенного влияния на чистоту выделяемых продуктов.

Представляют интерес закономерности изменения изотерм сорбции с изменением температуры, а также в пределах гомологического ряда. Было показано [12], что если при некоторой температуре изотерма распределения сорбата выпуклая к оси ординат (что соответствует пику с преимущественным размытием тыла), то с повышением температуры кривизна изотермы уменьшается и далее наблюдается переход к вогнутой изотерме (т. е. к пику с преимущественным размытием фронта). Кроме того, увеличение числа углеродных атомов в молекулах гомологов также сопровождается переходом от выпуклой изотермы к вогнутой.

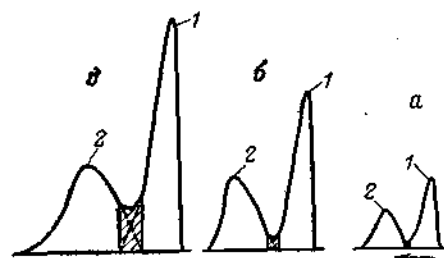


Рис. VIII,3. Хроматограммы разделения смеси ацетона (1) и изопропанола (2) при различных объемах пробы: а — 0,2 мл; б — 0,5 мл; в — 1,2 мл. Штриховой отмечены неулавливаемые промежуточные фракции.

Производительность колонки можно увеличить путем увеличения ее диаметра, но лишь в том случае, если эффективность

разделения снижается не очень сильно. Размытие пика при разделении на колонках большого диаметра в значительной степени определяется неравномерностью движения зоны компонента по сечению [13], а это вызвано неравномерностью потока газа-носителя по сечению (стеночный эффект и идентичные ему явления между зернами сорбента), изгибами колонки, неравномерностью пропитки и т. д.*. При длине слоя, меньшей некоторого предельного значения, когда поперечная диффузия, выравнивающая концентрации по сечению, еще не играет существенной роли, расширение полосы пропорционально относительной разности скорости и длине

$$\sigma_{ст} = \frac{\Delta u}{u} L$$

где $\bar{u}$ — средняя скорость.

* Исследования распределения скоростей по сечению колонки давали противоположные результаты [2, 7]: в некоторых случаях максимальной оказалась скорость вблизи стенок колонки, в других случаях — скорость в центре сечения. Это, по-видимому, связано с распределением частиц носителя различного размера по сечению колонки.

В этом случае предельное значение ВЭТТ

$$H_{пред} \sim \left(\frac{\Delta u}{u}\right)^2 \frac{\alpha d^2}{D} \quad (VIII,7)$$

где d — диаметр колонки.

Общее число теоретических тарелок равно:

$$n = \frac{L}{H_0 + H_{пред}} \quad (VIII,8)$$

где H_0 — вклад в ВЭТТ, обусловленный факторами, обычными для аналитических колонок.

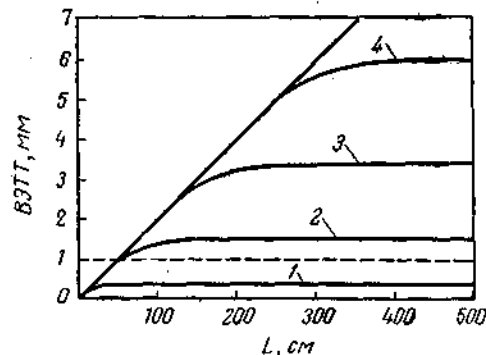


Рис. VIII,4. Зависимость ВЭТТ от длины preparативной колонки при различных диаметрах ее [13]: 1 — $d = 25$ мм; 2 — 50 мм; 3 — 75 мм; 4 — 100 мм.

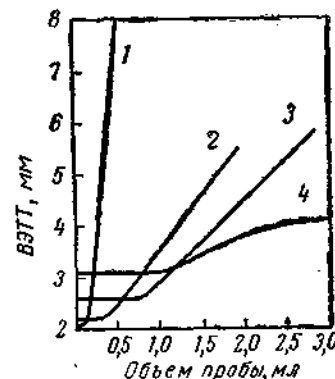


Рис. VIII,5. Зависимость ВЭТТ от объема пробы при различных диаметрах колонки [9]: 1 — $d = 8$ мм; 2 — 17,7 мм; 3 — 27,9 мм; 4 — 40,9 мм.

Характер зависимости ВЭТТ от диаметра колонки иллюстрирует рис. VIII,4: ВЭТТ возрастает с увеличением диаметра колонки. Для того чтобы свести это увеличение ВЭТТ к минимуму, необходимо обращать особое внимание на способ заполнения колонки сорбентом.

Согласно данным Байера и Вича [9] (сорбент — 20% динонилфталата на стерхамоле; расход водорода на колонке 1 — 50 мл/мин, на колонках 2—4 — увеличивается пропорционально сечению), если допустимое значение ВЭТТ достаточно велико, то, применяя колонку большого диаметра, можно значительно увеличить производительность (рис. VIII,5; кривая 4 — самая пологая). При некотором значении ВЭТТ даже удельная производительность колонки большого диаметра становится больше удельной производительности колонки малого диаметра. Обычно в preparативной газовой хроматографии применяют колонки диаметром от 10 до 100 мм. Имеются сообщения [5] о колонках диаметром до 300 мм.

Как уже упоминалось, производительность можно увеличить и путем использования нескольких параллельно работающих колонок.

Однако это ограничивается необходимостью обеспечивать их синхронную работу. Можно повысить производительность в результате повышения эффективности путем увеличения длины колонки [14], а также равномерностью набивки, применением набивки с узким диапазоном зернения, использованием колонки, состоящей из коротких секций, соединенных отрезками значительно меньшего диаметра, применением программирования температуры.

Важным фактором, влияющим на четкость разделения, является размер частиц сорбента. Как показал Бети [15], изучавший разделение на колонках диаметром от 3,1 до 18,1 мм, оптимальное отношение диаметра колонки к диаметру частицы колеблется в пределах от 20 до 29. Таким образом, для препаративных колонок следует использовать носитель с размером зерен от 0,5 до 1 мм. При этом, как и в аналитической газовой хроматографии, желательно пользоваться возможно узкими фракциями.

Для обеспечения более плотной и равномерной набивки обычно колонку заполняют сорбентом при легком постукивании. Байер [16] для этой же цели предложил применять вибратор, с помощью которого осуществляется поперечная вибрация с регулируемой амплитудой. Это обеспечивает наибольшую равномерность набивки. Значение ВЭТТ колонки внутренним диаметром 10 мм при заполнении указанным способом равнялось 0,9 мм. Используют также метод заполнения в кипящем слое [17], когда сверху в колонку подают сорбент, а снизу — поток азота. Эффективность заполненной таким образом колонки (длина 1 м, внутренний диаметр 60 мм) составляет 300—330 теоретических тарелок при воспроизводимости около 92%.

В препаративных колонках обычно через каждый метр устанавливают перемишки меньшего сечения [18], пластины с отверстиями или конические переходы. При этом увеличивается длина пути для той части потока, которая примыкает к стенке и движется вдоль колонки с большей скоростью. Установкой таких перемишек и тщательным заполнением колонки можно обеспечить эффективность, соответствующую ВЭТТ 2; 2,5; 3 мм для трубок диаметром 75, 85 и 100 мм [19, 20]. Следует отметить, что в проведенных опытах на колонке диаметром 100 мм, заполненной 20% цианэтилового эфира этиленгликоля на кизельгуре, проба (смесь бензола с циклогексаном) достигала 480 г.

В литературе описаны попытки повышения производительности путем использования колонок с сечением сложного профиля [21—25]: эллиптического, прямоугольного [21], кольцевого [22], лепесткового сечения [24], а также ребристые колонки [25]. Предложена многосекционная колонка, каждая из секций которой представляет собой пространство между двумя концентрично расположенными сферами [26]. Такие колонки зачастую позволяют повысить эффективность и удельную производительность, однако они сложны в изготовлении. Применяют и колонки переменного сечения: конического [13] или в виде последовательно соединенных цилиндров уменьшающегося сечения [7, 22]. Это позволяет уменьшить пере-

грузку пробой начального участка колонки. Классификация препаративных колонок дана в литературе [26].

В гл. II было показано, что при программировании температуры происходит концентрирование компонентов, что позволяет работать с большими пробами без ухудшения эффективности разделения. Данные, полученные при разделении смеси *цис*- и *транс*-декалинов (0,5 мл) на колонке длиной 2,6 м, внутренним диаметром 10 мм (сорбент — 20% силиконового масла на целите), свидетельствуют о том, что программирование температуры способствует получению более четких пиков (рис. VIII,6) [18]. Однако следует иметь в виду, что на результатах разделения на колонках большого диаметра сказывается эффект неравномерного распределения температур по сечению, причем, как показано Гиддингсом [13], соответствующий вклад в ВЭТТ пропорционален диаметру трубки в шестой степени. Если допустить увеличение ВЭТТ за счет указанного эффекта не более чем на 0,5 мм, то колонку диаметром 25,4 мм можно нагревать со скоростью 20 °C/мин, а колонку диаметром 38,1 мм — лишь 6 °C/мин.

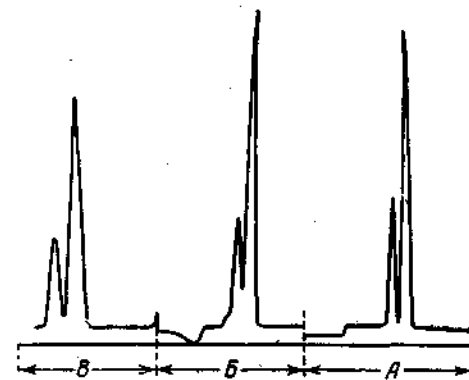


Рис. VIII,6. Разделение смеси *цис*- и *транс*-декалинов [18]:

А — программирование температуры от 150 до 200 °C; В — изотермическое разделение при 180 °C; В — изотермическое разделение при 160 °C.

К специальным методам увеличения производительности относятся: программирование скорости газа-носителя, применение циркуляционных схем, вытеснительного метода, использование вращающихся колонок и противоточной схемы разделения.

Программирование скорости в препаративной хроматографии [27] позволяет устранить так называемый энтальпийный эффект, т. е. асимметричное размытие, вызываемое градиентом температуры на участке колонки, где находится зона сорбата (вследствие теплового эффекта сорбции температура в точке, отвечающей максимуму зоны, может быть на несколько градусов выше, чем на отрезке, соответствующем тылу зоны).

Применение циркуляционных схем, типа изображенной на рис. VII,6, дает возможность имитировать большую длину сорбционного слоя. Так, на циркуляционной установке [28], состоящей из двух препаративных колонок и работающей в изотермических условиях, разделяли достаточно большие пробы (приблизительно 11 г на 1 см² сечения) при диаметре колонок до 30 мм. Предложена также циркуляционная препаративная установка, состоящая из трех колонок и позволяющая очищать целевой компонент как от легких, так и от тяжелых примесей [29].

Рогинский с сотр. разработали тепловытеснительные методы препаративной хроматографии, достоинствами которых являются, в частности, отсутствие необходимости в газе-носителе и возможность введения больших проб. Так, описан метод получения пропилена высокой чистоты путем термической десорбции с адсорбента [30].

Предложены также методы непрерывного хроматографического выделения веществ из смесей. На рис. VIII,7 изображена установка [31], представляющая собой цилиндр 4, вдоль внутренней поверхности которого помещены 100 колонок 1 длиной 1,2 м, внутренним диаметром 6 мм каждая (другие модели этого прибора включают меньшее число колонок). Цилиндр вращается с постоянной скоростью, причем в каждый момент проба поступает только в одну колонку, а газ-носитель — в остальные 99 колонок. При повороте цилиндра

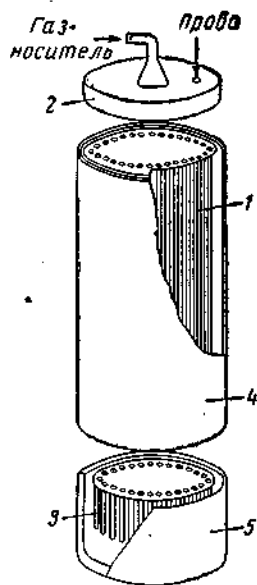


Рис. VIII,7. Вращающаяся установка для препаративной хроматографии [31]:
1 — колонки; 2 — крышка; 3 — ловушки; 4 — кожух; 5 — емкость для охлаждающего агента.

проба поступает в следующую колонку и т. д. Под цилиндром расположены 100 ловушек 3. Условия работы прибора подбирают такими, чтобы в каждую ловушку непрерывно поступала фракция только определенного состава. При этом осуществляется одновременный отбор всех компонентов анализируемой смеси. На данной установке, производительность которой, естественно, во много раз больше производительности обычных препаративных хроматографов, разделяли самые различные системы, в том числе и смеси изомеров. Чистота выделенных продуктов достигала 99,99%. Интересно, что график распределения веществ по ловушкам имеет вид обычной хроматограммы.

Представляет интерес схема [32, 33] с вращающейся кольцевой колонкой, изображенная на рис. VIII,8. Точки ввода пробы 3 и вывода легкого 4 и тяжелого 5 компонентов разделяемой бинарной

смеси неподвижны. Вывод разделяемых продуктов осуществляется в тот момент, когда точки 4 и 5 совмещаются с теми участками колонки, где находятся зоны соответствующих компонентов; дополнительная проба вводится в участок колонки, находящийся между максимумами разделяемых зон. Аналогичный процесс реализован с неподвижной колонкой при помощи системы переключающих клапанов [34].

Получили распространение схемы разделения веществ с противоточным перемещением сорбентов и газа-носителя (первый — сверху вниз, второй — снизу вверх) и непрерывным вводом пробы и отбором компонентов [35—37]. Эти схемы применяют и в промышленном масштабе (процесс гиперсорбции) [38].

Особенности проведения процесса

Ввод пробы. Как и в аналитической газовой хроматографии, ввод пробы в препаративную колонку сопровождается разбавлением пробы газом-носителем. В результате этого снижается производительность прибора, так как при разбавлении увеличивается объем

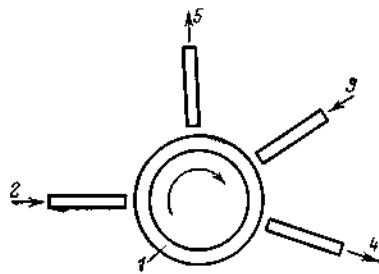


Рис. VIII,8. Схема прибора с вращающейся кольцевой колонкой:
1 — колонки; 2 — подача газа-носителя; 3 — ввод пробы; 4 — вывод легкого компонента; 5 — вывод тяжелого компонента.

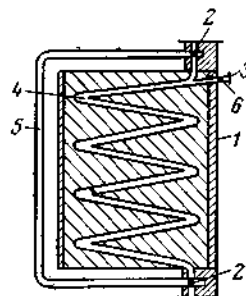


Рис. VIII,9. Испаритель препаративного хроматографа [9]:
1 — термостат; 2 — трехходовой кран; 3 — штуцер для ввода пробы; 4 — спиральная трубка; 5 — обводная трубка; 6 — обратный клапан.

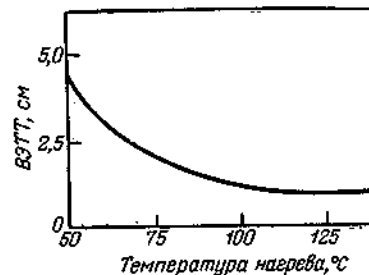


Рис. VIII,10. Зависимость ВЭТТ от температуры предварительного нагрева пробы (для толуола) [39].

пробы, поступающей в колонку, и уменьшается эффективность разделения [39].

Ввод газообразных проб в препаративную колонку обычно не вызывает существенных затруднений и осуществляется принятым способом (при помощи шприца или многоходового крана). Автоматический ввод проб осуществляется дозатором с пневматическим или электрическим приводом [2]. При работе с жидкими смесями особое значение имеет их предварительное испарение. Попадание большого количества жидкой пробы непосредственно на начальный участок колонки может вызвать не только резкое снижение эффективности разделения, но и «смывание» неподвижной фазы с носителя, а также увеличить сопротивление потоку газа-носителя. Жидкие пробы

испаряют в нагревательных камерах, причем для увеличения поверхности камеры их заполняют металлическими шариками или спиралями. Байер [9] использовал систему, изображенную на рис. VIII,9. Проба, введенная шприцем через клапан 6, попадает в спиральную трубку 4 диаметром 1 см, заполненную стальными стружками. При этом газ-носитель по обводной линии 5 попадает в колонку. Спиральная трубка находится в термостате 1. По мере испарения пробы давление в трубке 4 увеличивается и при достижении определенного значения клапан 6 автоматически закрывается. Тогда переключают трехходовые краны 2, и газ-носитель вталкивает пары вещества в колонку.

По методу, описанному Шинглярсом [40], испарение пробы происходит в дозаторе на поверхности нагревателя, обернутого стекловолокном.

Для ввода пробы предложен комбинированный дозатор для газообразных и жидких проб. Газы можно вводить шприцем непосредственно в верхнюю коническую часть колонки через каучуковую пробку, а жидкость заливать в дозирочную емкость, соединенную с одним из штуцеров четырехходового крана. При этом газ-носитель через другие ходы этого крана поступает в колонку. Затем поворотом крана газ-носитель направляют через дозирочную емкость, при этом проба перемещалась в верхнюю обогреваемую часть колонки, имеющую коническую форму и заполненную металлическими опилками (для увеличения поверхности испарения).

Рекомендуется поддерживать температуру испарителя приблизительно на 20—30 °C выше средней температуры кипения пробы. В качестве примера на рис. VIII,10 приведена зависимость ВЭТТ от температуры предварительного нагрева пробы [39].

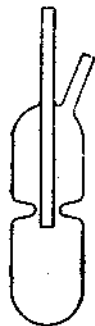


Рис. VIII,11. Стеклоянная ловушка [41].

Улавливание фракций. Система улавливания должна обеспечить наиболее полное выделение фракций. Так как концентрация компонента в выходящем из колонки потоке невелика, конденсацию необходимо проводить при низкой температуре. Обычно ловушку охлаждают смесью льда и поваренной соли (—20 °C), твердой двуокисью углерода (—78 °C) или жидким азотом (—196 °C). В литературе описаны ловушки самых различных конструкций; простейшими из них являются полые стеклянные U-образные трубки. На рис. VIII,11 изображена стеклянная ловушка, применяемая в препаративном хроматографе [41]. Известна ловушка, снабженная сменными емкостями, в которых можно хранить выделенную фракцию [42].

Газ при переходе из колонки в ловушку резко охлаждается, что часто приводит к образованию аэрозоля (тумана), не конденсирующегося и выходящего из ловушки вместе с газом-носителем. Для оса-

ждения тумана применяют электрическое поле (5—12 тыс. В) [43, 44], центрифугирование [45], заполнение ловушки стеклянной ватой, адсорбентом или растворителем, создание температурного градиента между стенками ловушки [46] и т. д. Полнота выделения фракции зависит не только от конструкции ловушки и температуры хладагента, но также и от летучести вещества, его концентрации в потоке газа-носителя и скорости потока [41]. Так, при использовании ловушки, изображенной на рис. VIII,11, при —20 °C эфир не улавливается, циклогексан улавливается на 39%, изоктан — на 44,6% и транс-декалин — на 88%. Степень улавливания компонента из потока можно повысить путем увеличения его концентрации. В частности, при повышении температуры колонки от 100 до 200 °C степень извлечения транс-декалина увеличивается с 47 до 93,1%. Программирование температуры также дает возможность увеличить степень улавливания. В момент выхода выделяемого компонента целесообразно снизить скорость газа-носителя. Например, при резком уменьшении расхода газа-носителя (начальный расход 200 мл/мин, конечный — 25 мл/мин) декалин улавливается на 97%. Понижение температуры ловушки также способствует повышению степени улавливания компонента. Так, понижение температуры ловушки от 0 до —80 °C позволило увеличить степень улавливания эфира от 0 до 89,4%.

С целью повышения полноты выделения веществ было предложено поток, выходящий из колонки, полностью конденсировать в склянке Дрекслея, охлаждаемой жидким азотом [47], а в качестве газа-носителя при этом применять аргон, конденсирующийся при —186 °C. В другом варианте [48] предусмотрено использование в качестве газа-носителя двуокиси углерода. По-видимому, более эффективным является проведение хроматографического разделения в потоке водяного пара, поскольку для его полной конденсации не требуются низкие температуры [49]. Доступность водяного пара в значительной степени будет способствовать его использованию в промышленных хроматографических установках. Представляет интерес и применение бинарных газов-носителей, включающих водяной пар.

Поскольку из смеси чаще всего выделяют несколько компонентов, в приборах имеется ряд ловушек, которые поочередно соединяют с колонкой специальным электромагнитным или пневматическим переключающим устройством [2] либо обычной гребенкой с трехходовыми кранами. В автоматизированных приборах ловушки переключают по программе, обычно на основе показаний самописца. Особенно важно соблюдать интервал отбора фракции в случае взаимно перекрывающихся зон сорбатов, чтобы в ловушки с чистым веществом не попала промежуточная фракция, включающая два компонента.

Детектирование. Если через рабочую камеру катарометра, обычно используемого в препаративной газовой хроматографии, пропускать весь элюат, детектор (при большом диаметре колонки) обычно начинает работать нестабильно и чувствительность его понижается из-за

больших линейных скоростей газового потока. Устранить такое положение можно двумя путями: или использовать катарометр специальной конструкции с широкими каналами, или пропускать через катарометр лишь небольшую часть потока (приблизительно 1%). Можно использовать и детекторы ионизационного типа с отводом в них еще меньшей доли элюата. Если через β -ионизационный детектор пропускать весь поток из препаративной колонки, то возникает перегрузка детектора и на хроматограмме каждому компоненту будут соответствовать два пика. Если же в качестве газа-носителя применить не чистый аргон, а смесь его с азотом, то хотя чувствительность детектора (в зависимости от соотношения между количествами газов) снижается, регистрация компонентов будет нормальной [50].

Препаративные установки

Для хроматографического получения чистых веществ можно использовать аналитические приборы (выделение очень малых количеств), приборы с препаративными приставками и специальные препаративные хроматографы. Приборы с обычными аналитическими колонками применяют, например, для улавливания компонента в микроячейку спектрального прибора [51]. Препаративные приставки имеются к большинству выпускаемых в настоящее время лабораторных хроматографов. Приставка к хроматографу «Цвет» включает колонки длиной до 5 м, внутренним диаметром 14 мм; максимальная проба — 2 мл. Выпускают хроматографы, специально предназначенные для препаративных целей [1—3, 44, 52—56]. Некоторые фирмы серийно выпускают автоматические препаративные хроматографы. Так, модель «Megashrom» фирмы «Beckman» (США) предназначена для разделения проб жидкости объемом до 20 мл при температурах от 30 до 315 °С. Фракции конденсируются в четырех ловушках. Интересной особенностью прибора является то, что газ-носитель не сбрасывается в атмосферу, а очищается и возвращается в систему.

К указанному прибору близок по конструкции хроматограф модели GC-10A, выпускаемый фирмой «Shimadzu» (Япония). Его схема приведена на рис. VIII,12. Поток введенного в систему газа-носителя делят на 10 частей, каждую из которых подают по колонкам 4 длиной 75 см, внутренним диаметром 16 мм. Проба жидкости (общий объем до 50 мл) подается в систему распределения 2 поршневым насосом и далее поступает в испарители 3 и колонки 4. Полученные фракции автоматически распределяются между шестью охлаждаемыми ловушками, причем небольшая часть элюата проходит через камеру детектора 7. Газ-носитель из ловушек отсасывается циркуляционным насосом 17 и через систему очистки возвращается во входной трубопровод (свежий газ-носитель подается лишь в небольшом количестве для покрытия потерь). В приборе имеется программирующее устройство, которое подает сигналы для автоматического ввода пробы, переключения ловушек и т. д. Предусмотрена

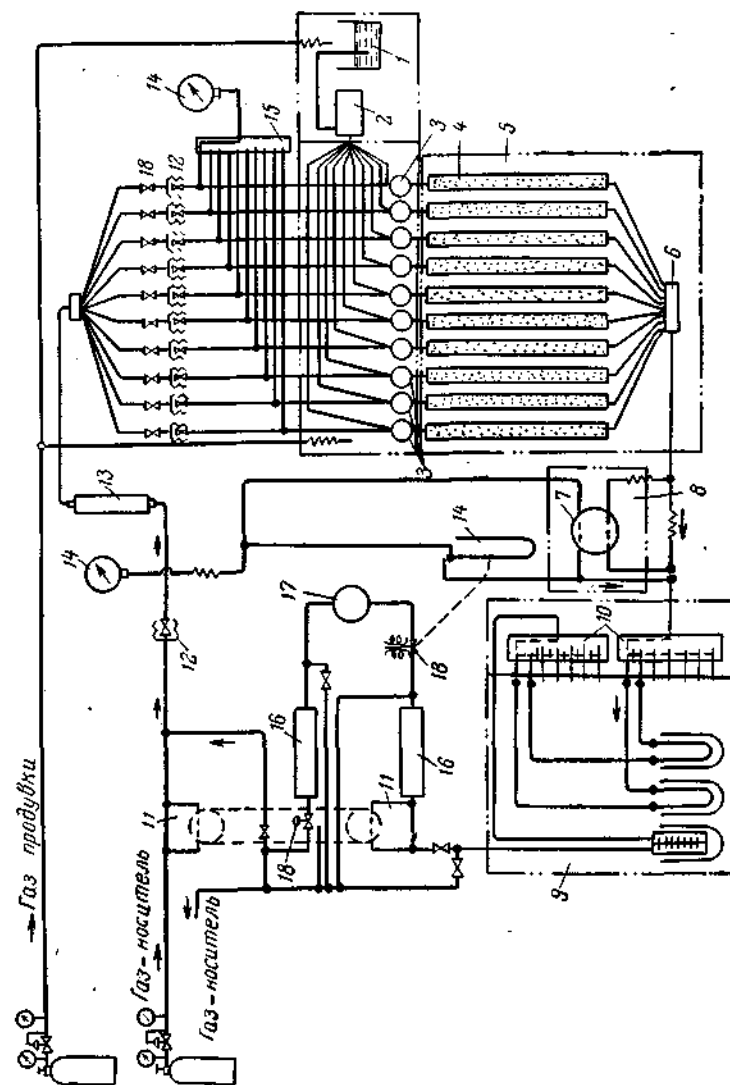


Рис. VIII,12. Схема препаративного хроматографа:
1 — емкость с пробой; 2 — система распределения пробы; 3 — испарители; 4 — колонки; 5 — термостат колонок; 6 — катарометр; 7 — камера с ловушками; 8 — термостат катарометра; 9 — указатели чистоты газа-носителя; 10 — регулятор расхода; 11 — переключатель ловушек; 12 — емкость для циркуляции газа-носителя; 13 — насос; 14 — манометр; 15 — клапан; 16 — клапан; 17 — насос; 18 — клапан.

также возможность использования одной колонки внутренним диаметром 50 мм.

В некоторых препаративных хроматографах применено программирование температуры, например в приборе модели 770, выпускаемом фирмой «Hewlett-Packard» (США). Используют колонки длиной от 2,4 до 14,4 м наружным диаметром 19 мм, причем возможно как параллельное, так и последовательное соединение секций. Максимальный объем жидкой пробы 12 мл; гарантируется улавливание фракций на 85—99%. Фирмой «Rue Upisam» (Англия) выпускаются препаративные хроматографы серии 105.*

Описанный выше принцип разделения на вращающихся колонках нашел конструктивное оформление в приборе «Roto-Chrom» (Италия), производительность которого достигает 350 мл/ч, число колонок — 36.

Отечественные препаративные хроматографы «Эталон» разработаны Дзержинским филиалом ОКБА. Хроматограф «Эталон-1», предназначенный для выделения до 5 компонентов из сложных смесей, работает с колонками диаметром от 14 до 50 мм при максимальных длинах соответственно от 20 до 5 м. Интервал рабочих температур 40—250 °С, детектор пламенно-ионизационный. Максимальный объем газообразной пробы составляет 1,5 л, жидкой — 20 мл. Хроматограф «Эталон-2», предназначенный для препаративной очистки веществ, имеет колонки диаметром до 100 мм. Детектором служит катаметр. Максимальный объем жидкой пробы — 100 мл. В СКБ АН Эстонской ССР разработан препаративный хроматограф РГК-3 с колонками диаметром до 30 мм и максимальной длиной 10 м; максимальная жидкая проба — 20 мл.

Примеры использования препаративной хроматографии

Методами препаративной газовой хроматографии в настоящее время пользуются во многих лабораториях для выделения веществ самой различной структуры.

На рис. VIII,13 приведена хроматограмма препаративного разделения семикомпонентной углеводородной смеси, выполненного на хроматографе «Аерограф» модели А-700 фирмы «Varian» с колонкой длиной 3 м, внутренним диаметром 9,5 мм, заполненной 30% силиконового масла на носителе, при программировании температуры от 70 до 130 °С. Продолжительность разделения составляла 21 мин при объеме жидкой пробы 1 мл. На этом же приборе осуществляли препаративное разделение изомеров. Разделение *транс*- и *цис*-циклододеценов проведено на колонке длиной 6 м, внутренним диаметром 9,5 мм; в качестве неподвижной жидкости применяли эфир диэтиленгликоля и янтарной кислоты. Объем пробы составлял 0,1 мл.

* Всего за рубежом выпуском препаративных хроматографов в 1972—73 гг. занималась 21 фирма.

Проведено разделение стереоизомеров 2,3-дихлорбутана (объем пробы 0,3 мл) на колонке с полиэтиленгликолем [57].

Индивидуальные ароматические углеводороды из смолы пиролиза и катализатора риформинга выделяли [58] на колонке со сферическими секциями, заполненными 25% полиэтиленгликольадипината на сфорохроме-1 (проба — 15—20 мл). Дополнительную очистку проводили на колонке с *n,n*-азоксифенетолом для удаления примесей трудноразделяемых изомеров (проба — 0,2 мл). При этом достигалась чистота *o*-ксилола и стирола 99,99%.

На рис. VIII,14 приведена хроматограмма изомерных диметилвых эфиров тетрахлормуконовой кислоты, полученная [59] на колонке длиной 3 м, диаметром 17 мм с 25% полиэтиленгликольадипината на силанизированном целите-545 при 185 °С (проба — 0,3 мл).

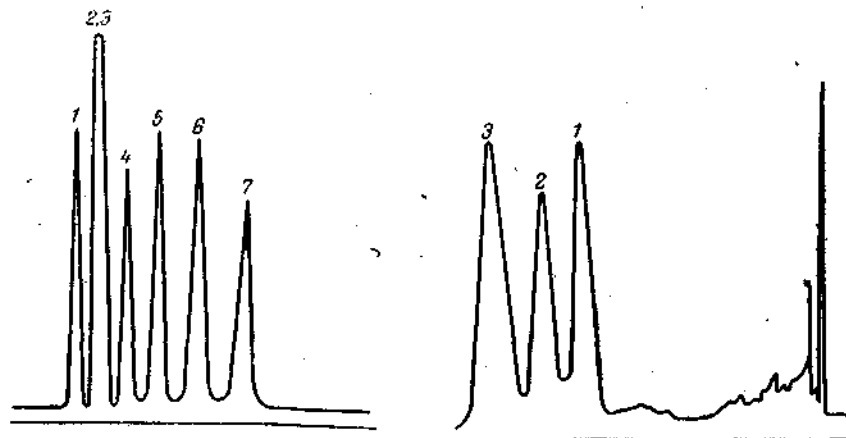


Рис. VIII,13. Хроматограмма семикомпонентной смеси, полученная при программировании температуры препаративной колонки (данные фирмы «Varian»): 1 — 2,3-диметилбутан; 2 — циклопентан; 3 — 3-метилпентан; 4 — *n*-гексан; 5 — метилциклопентан; 6 — циклогексан; 7 — *n*-гептан.

Рис. VIII,14. Хроматограмма препаративного разделения диметилвых эфиров тетрахлормуконовой кислоты [59]:

1 — *цис, цис*-изомер; 2 — *цис, транс*-изомер; 3 — *транс, транс*-изомер.

Имеются работы по препаративному выделению индивидуальных веществ из природных продуктов, в частности, терпенов из эфирных масел [60, 61].

Описана установка для хроматографической очистки веществ [62]. При использовании колонки диаметром 13 мм и общей длиной до 9 м удалось очистить толуол концентрации 99,4 до 99,95% (производительность 25 мл/сутки), этилбензол концентрации 99,1 до 99,3% (производительность 70 мл/сутки).

Следует отметить, что в СССР препаративную хроматографию применяют при производстве большого числа чистых химических реактивов (газов и жидкостей).

Имеются сообщения об использовании крупногабаритных хроматографических установок для разделения коксохимических продуктов [63]. Так, колонны диаметром 100 и 515 мм служили для выделения тиофена из фракции, где основными компонентами являются бензол и толуол. Производительность по сырью колонны длиной 5 м и диаметром 515 мм составляла 12 кг/ч. Неподвижной фазой служила смесь полиэтиленгликолядипината и полиэтиленгликольсебадината, нанесенная на кирпич зернением 0,5—1,0 мм. На пятиметровой колонне диаметром 128 мм с тем же сорбентом из нафталиновой фракции выделялся тионафтен.

Сведения о методиках препаративного разделения различных смесей приведены в литературе [64—75] (см. табл. 32 *Приложения*).

ЛИТЕРАТУРА

1. Колесникова Р. Д., Егелская Л. П. Препаративная газовая хроматография легких углеводородов. М., «Химия», 1970, 188 с.
2. Сакодинский К. И., Волков С. А. Препаративная газовая хроматография. М., «Химия», 1972, 206 с.
3. Алексеева К. В. и др. Получение чистых веществ методом препаративной газовой хроматографии. М., ЦНИИТЭНефтехим, 1967, вып. 1, 50 с.; 1968, вып. 2, 66 с.
4. Препаративная газовая хроматография. Пер. с англ. под ред. В. Г. Березкина и К. И. Сакодинского. М., «Мир», 1974, 408 с.
5. Chem. a. Eng. News, 1967, v. 45, № 54, p. 6.
6. Inform. Chim., 1968, v. 64, p. 130.
7. Тарамассо М., Сакодинский К. И. В кн.: Успехи хроматографии. М., «Наука», 1972, с. 248—261.
8. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. Газовая хроматография. М., Гостоптехиздат, 1962, с. 372—383.
9. Bayer E., Witsch H. G. Z. anal. Chem., 1959, Bd. 170, № 1, 278—285.
10. Алексеева К. В., Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. «Нефтехимия», 1962, т. 2, № 6, с. 934—939.
11. Марьяхин Р. Х. В кн.: Процессы в хроматографических колонках. М., НИИТЭХим, 1972, № 17, с. 36—40.
12. Марьяхин Р. Х., Вигдергауз М. С. Материалы научной конференции. ИОФХ им. А. Е. Арбузова АН СССР. Казань, 1971, с. 142—145.
13. Giddings J. C. J. Gas Chromatogr., 1963, v. 1, № 1, p. 1—8.
14. Verzele M. J. Gas Chromatogr., 1966, v. 4, № 5, p. 180—189.
15. Betha R. M. J. Chromatogr., 1962, v. 9, № 1, p. 21—27.
16. Bayer E., Hupe K. P., Mask H. Anal. Chem., 1963, v. 35, № 4, p. 492—496.
17. Guillemin C. L. J. Chromatogr., 1963, v. 12, № 2, p. 163—168.
18. Verzele M. J. Chromatogr., 1962, v. 9, № 1, p. 116—121.
19. Хюитен Ф., ван Бирсум В., Рейндерс Г. В кн.: Газовая хроматография. Труды III Международной конференции по газовой хроматографии в Эдинбурге. Пер. с англ. под ред. А. А. Жуховицкого и Н. М. Туркельтауба. М., «Мир», 1964, с. 301—322.
20. Байер Э. В кн.: Газовая хроматография в 1961 году. Пер. с нем. под ред. В. А. Соколова. М., Гостоптехиздат, 1963, с. 7—10.
21. Фролов Ф. Я., Смольяников Г. И., Сакодинский К. И. В кн.: Газовая хроматография. М., НИИТЭХим, 1970, № 14, с. 49—57.
22. Sicilio F., Knight J. A. J. Chromatogr., 1961, v. 6, № 3, p. 243—247.
23. Giddings J. C. Anal. Chem., 1962, v. 34, № 1, p. 123—124.
24. Short News. Carlo Erba. Milano, 1967, № 2.
25. Reiser R. W. J. Gas Chromatogr., 1966, v. 4, № 10, p. 390—393.

26. Марьяхин Р. Х., Вигдергауз М. С. В кн.: Препаративная газовая хроматография. Материалы II Всесоюзного науч.-техн. совещания. Черкассы. Отделение НИИТЭХим, 1972, с. 194—200.
27. Scott R. P. W. Nature, 1963, v. 198, № 4882, p. 782—783.
28. Sakodinskij K. I. e. a. Gas—Chromatographie 1963. Vorträge des 4. Symposiums über Gas—Chromatographie in Leuna. Berlin. Akad. Verlag, 1963, S. 164—178.
29. Golay M. J. E., Hill H. L., Norem S. D. Anal. Chem., 1963, v. 35, № 4, p. 488—491.
30. Альтшулер О. В. и др. ДАН СССР, 1961, т. 140, № 6, 1307—1309.
31. Dinelli D., Polezzo A., Taramasso M. J. Chromatogr., 1962, v. 7, № 4, p. 477—484.
32. Barker P. E., Critcher C. Chem. Eng. Sci., 1960, v. 13, № 2, p. 82—89.
33. Barker P. E., Hugtington D. H. J. Gas Chromatogr., 1966, v. № 2, p. 59—66.
34. Скорняков Э. П. и др. Хим. пром., 1967, № 4, с. 265—270.
35. Schulz H. Gas Chromatography 1962. Ed. by M. van Swaay. London. Butterworths, 1962, p. 225—232.
36. Pichler H. Erdöl u. Kohle, 1963, Bd. 16, № 6, S. 577—582.
37. Bradley B. J., Tiley P. F. Chem. a. Ind., 1963, № 8, p. 743—744.
38. Кичкин В. Н., Зрелов Г. Н. Хроматография в нефтяной и нефтехимической промышленности. М., Гостоптехиздат, 1963, 288 с.
39. De Wet W. Y., Pretorius V. Anal. Chem., 1960, v. 32, № 2, p. 169—174.
40. Шпигляр М. Газовая хроматография в практике. Пер. со словацкого. М., «Химия», 1964, 195 с.
41. Verzele M. J. Chromatogr., 1964, v. 13, № 2, p. 377—381.
42. Mitzner B. M., Chemist—Analyst, 1962, v. 51, № 1, p. 20—21.
43. Thompson A. E. J. Chromatogr., 1961, v. 6, № 5, 454—457.
44. Аткинсон Э., Туэй Г. В кн.: Газовая хроматография. Сб. докладов на II Международном симпозиуме по газовой хроматографии в Амстердаме и конференции по анализу летучих веществ в Нью-Йорке. Пер. с англ. под ред. А. А. Жуховицкого и Н. М. Туркельтауба. М., Издательство, 1961, с. 249—265.
45. Wehrli A., Kováts E. J. Chromatogr., 1960, v. 3, № 4, p. 313—316.
46. Stevens R. K., Mold J. D. J. Chromatogr., 1963, v. 10, № 3, p. 398—399.
47. Swoboda P. A. T. Nature, 1963, v. 199, № 4888, p. 31—32.
48. Постнов В. В., Лулова Н. И. «Нефтепереработка и нефтехимия», 1971, № 11, с. 26—27.
49. Марьяхин Р. Х., Вигдергауз М. С. Тезисы докладов VI Всесоюз. конф. «Состояние и перспективы развития газовой хроматографии», 16—18 окт. 1973 г. ЦП НТО Приборпром. М. 1973. с. 106—107.
50. Welti D., Wilkins T. J. Chromatogr., 1960, v. 3, № 6, p. 589—591.
51. Chem. a. Eng. News, 1959, v. 37, January 11, p. 29.
52. Ambrose D., Collier R. Nature, 1956, v. 177, № 4493, p. 84.
53. Heilbronner E., Kováts E., Simon W. Halv. Chim. Acta, 1957, v. 40, № 7, p. 2410—2420.
54. Вяхирев Д. А. и др. В кн.: Препаративная газовая хроматография. Материалы II Всесоюзного науч.-техн. совещания. Черкассы. Отделение НИИТЭХим, 1972, с. 201—206.
55. Ревуцкий А. Л. Там же, с. 207—208.
56. Гринас Е. И. и др. Там же, с. 209—211.
57. Stern R., Atkinson E. R. Chem. a. Ind., 1962, № 40, p. 1758—1759.
58. Марьяхин Р. Х., Вигдергауз М. С. См. 54, с. 94—99.
59. Симонов В. Д., Бабинцева В. И., Мамина Ф. А. Там же, с. 179—182.

60. Buggs L. H., Bartley J. P. Austral. J. Chem., 1970, v. 23, p. 1499—1502.
61. Колесникова Р. Д. и др. См. 54, с. 135—148.
62. Ind. Chem., 1962, v. 38, p. 566.
63. Иващенко В. А., Кованько Ю. А. См. 54, с. 250—254.
64. Данные фирмы «Varian» (США).
65. Данные фирмы «Shimadzu» (Япония).
66. Kirkland J. J. Gas Chromatography. Ed. by V. J. Coates, H. J. Noebels, I. S. Fagerson. N. Y. Acad. Press, 1958, p. 203—222.
67. Whitham B. T. Vapour Phase Chromatography. Ed. by D. H. Desty. London. Butterworths, 1957, p. 194—212.
68. Benson R. E., Lindley K. V. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, № 16, p. 4247—4250.
69. Hachenberg H. Brennstoff — Chem., 1962, Bd. 43, № 8, S. 225—234.
70. Perry J. A. Gas Chromatography. Ed. by V. J. Coates, H. J. Noebels, I. S. Fagerson. N. Y. Acad. Press, 1958, p. 183—189.
71. Johns T., Burnell M. R., Carle D. M. Gas Chromatography. Ed. by H. J. Noebels, R. F. Wall., N. Brenner. N. Y. Acad. Press, 1961, p. 207—224.
72. Насыбуллина Р. К., Марьяхин Р. X., Вигдергауз М. С. Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, № 4, с. 800—803.
73. Evans D. E. M., Tatlow J. C. J. Chem. Soc., 1955, № 4, 1184—1188; Vapour Phase Chromatography. Ed. by D. H. Desty. London. Butterworths, 1957, p. 256—265.
74. Evans D. E. M., e. a., 1958, v. 182, № 4635, p. 591—592.
75. Pollard F. H., Hardy C. J. Chem. a. Ind., 1956, № 23, p. 527—528.

ГЛАВА IX

ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ АВТОМАТИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Создание промышленных хроматографов началось практически одновременно с выпуском стандартных образцов лабораторных газовых хроматографов. Первый промышленный прибор был выпущен в 1954 г. и использован для определения пропана и *n*-бутана в потоках изобутановой колонны. Это позволило улучшить показатели технологического процесса [1] на 15%. Массовое производство промышленных хроматографов в СССР, США и Англии началось в 1956—1958 гг. В настоящее время на технологических установках нефтеперерабатывающих, химических и металлургических заводов используют большое число хроматографов, обеспечивающих контроль и автоматизацию производственных процессов. Число моделей таких приборов превысило тридцать.

Промышленным называют хроматограф, датчик которого непосредственно соединен с технологическим оборудованием. Промышленный хроматограф может регистрировать состав анализируемого потока, подавать управляющие сигналы (обычно пневматические), воздействующие на контрольные точки обычных регуляторов в соответствии с результатами анализа; подавать сигналы на счетно-решающее устройство, управляющее процессом; подавать сигналы, непосредственно воздействующие на режим процесса.

Таким образом, хроматограф можно использовать и как обычный регистрирующий прибор, позволяющий оператору следить за ходом технологического процесса, и как регулятор, сигнал которого, действуя на исполнительные механизмы, изменяет такие параметры процесса, как расход сырья, температура, давление и т. д. При помощи промышленного хроматографа можно анализировать один или несколько потоков. Его стоимость может окупиться на нефтеперерабатывающем заводе за 1—1,5 года, а на нефтехимическом — за неделю (даже при работе в качестве простого регистратора) [2]. Такой эффект обязан улучшению качества продукции и резкому снижению числа необходимых лабораторных анализов.

К промышленному хроматографу предъявляются следующие требования: точность анализа, достаточно высокая чувствительность,

надежность, экспрессность, полная автоматизация работы, взрывобезопасность. В связи с этим при разработке конструкций хроматографов необходимо добиваться: строгой воспроизводимости ввода газообразных или жидких проб; стабильности работы колонки; строгой воспроизводимости времен удерживания компонентов; надежности работы всех частей прибора; минимальной продолжительности анализа, взрывобезопасности датчика и других узлов, установленных вблизи точки отбора пробы, и узлов, потребляющих электроэнергию; получения выходного сигнала, симбатно связанного с концентрацией целевых компонентов.

Основные узлы промышленных хроматографов и их особенности

Промышленный хроматограф состоит из трех основных блоков: датчика, расположенного вблизи того технологического аппарата, из которого отбирается проба (на расстоянии 10—30 м); системы управления и системы регистрации, находящихся в операторской.

Датчик. Внутри датчика (как и в лабораторном приборе) находится дозатор, колонки и устройства для их переключения. Большинство хроматографов предназначено для работы при температурах не выше 100—150 °С.

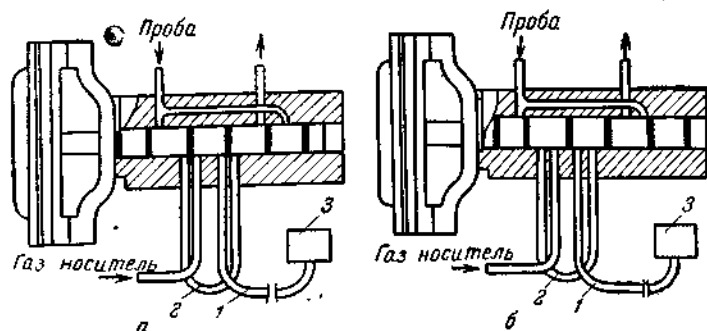


Рис. IX.1. Золотниковый дозатор в момент ввода пробы (а) и при анализе (б) [3]:
1 — колонка; 2 — дозирующий объем; 3 — камера детектора.

Для ввода газообразных проб в промышленном хроматографе используют системы с возвратно-поступательным движением штока, вращательным движением шайбы и с возвратно-поступательным движением золотника, а также с клапаном мембранного типа. На рис. IX.1 приведена схема дозатора золотникового типа [3]. Перемещение золотника вправо позволяет направить поток пробы через дозирующий объем, при перемещении влево газ-носитель транспортирует пробу в колонку.

Мембранный дозатор, изображенный на рис. IX.2, состоит из шести мембранных клапанов (А—F) [4]. Под давлением воздуха,

подаваемого через электропневматический переключатель соленоидного типа, мембрана, изготовленная из термостойкой резины, может закрыть отверстие, через которое проходит поток газа-носителя. Различные положения соленоидного клапана позволяют подавать воздух либо на клапаны А, С и Е, либо на клапаны В, D и F. В первом случае газ-носитель поступает в колонку через дозирующий объем, во втором проходит мимо него. Обычно объем газовой пробы колеблется от 0,3 до 20 мл.

В литературе имеется описание мембранного крана-дозатора другой конструкции [5]. Жидкая проба вводится в колонку либо после предварительного испарения, либо непосредственно дозатором с возвратно-поступательным движением штока, в котором имеется кольцевая канавка. Объем жидкой пробы обычно составляет от 1 до 150 мкл.

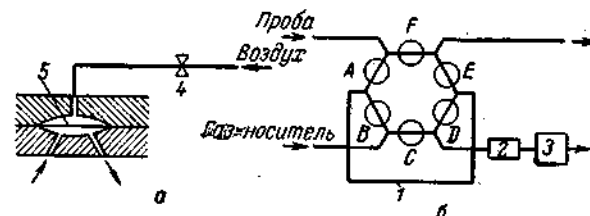


Рис. IX.2. Дозатор мембранного типа [4]:
а — мембранный клапан; б — схема дозатора: 1 — дозирующий объем; 2 — колонка; 3 — детектор; 4 — редуктор давления; 5 — мембрана.

Колонки большинства промышленных хроматографов изготовлены из нержавеющей стали и имеют спиральную или реже U-образную форму. Внутренний диаметр трубок колеблется от 2 до 6 мм, общая длина колонок — от 0,4 до 15 м. Используют только насадочные колонки. Это диктуется необходимостью обеспечения воспроизводимости колонок, при замене которых не происходило бы значительного изменения характера разделения. Насадкой может служить либо адсорбент, либо инертный носитель, пропитанный неподвижной жидкостью, к стабильности которой предъявляются особенно жесткие требования. Если давление пара фазы при рабочей температуре не превышает 10^{-3} мм рт. ст., то можно рассчитывать на стабильную работу колонок более года. Когда же давление пара превышает 10^{-1} мм рт. ст., количество жидкой фазы быстро уменьшается, а следовательно, уменьшается и время удерживания компонентов, что приводит к частым изменениям калибровочных графиков и необходимости дополнительной настройки программирующего устройства [6].

По данным Фишера [7], правильно подобранные колонки могут работать в течение двух лет без существенного понижения эффективности (может быть проведено около 100 000 анализов). В настоящее время проводятся работы по созданию промышленных хроматографов с насадочными колонками малого диаметра.

Для уменьшения продолжительности анализа в большинстве промышленных хроматографов используют многоступенчатые схемы. Соединительные трубки должны иметь минимальный объем, иначе в них будет происходить дополнительное размытие полос. Это же относится и к клапанам для переключения секций.

В промышленных хроматографах чаще всего применяют воздушное термостатирование (с принудительной циркуляцией или без нее) и термостатирование по металлу; температура поддерживается с точностью $\pm (0,1-0,01^\circ\text{C})$.

В качестве детекторов в отечественных и зарубежных приборах обычно используют катарометры с нитями и термисторами или плотнометры, отличающиеся простотой конструкции и стабильностью в работе. Из высокочувствительных детекторов применяют аргонный и пламенно-ионизационный. В промышленном хроматографе «Пай» (Великобритания) имеется детектор непосредственной ионизации и некоторые другие. Фирмы «Shell» (США) выпускает прибор с ультрафиолетовым детектором, предназначенный для определения ароматических углеводородов [8], а фирма «Esso» (США) рекомендует адсорбционный детектор [9]. Чувствительность приборов колеблется от 10^{-2} до $10^{-4}\%$, причем чувствительность $10^{-4}\%$ может быть получена не только при использовании высокочувствительного детектора, но и в случае применения катарометра при наличии промежуточного усилителя сигнала. Чувствительность промышленного хроматографа «Пай» с аргонным детектором достигает $10^{-4}\%$ на полную шкалу регистратора [10].

Система управления. Основной частью системы управления является программирующее устройство. Это устройство может подавать командные импульсы для: переключения соленоидного клапана (через который поступает воздух управления); автоматической установки нуля регистратора; изменения масштаба шкалы; отключения регистратора на время, когда элюируются компоненты, не подлежащие регистрации; изменения скорости движения и остановки диаграммной бумаги и т. д. В систему управления входит также стабилизированный источник питания детектора. Подробно различные системы управления описаны в литературе [11].

Система регистрации. Особенностью промышленной хроматографии является необходимость определения в смеси, как правило, лишь одного или нескольких целевых компонентов.

На рис. IX.3 приведены хроматограммы, полученные при различных методах регистрации. Запись может производиться либо при непрерывном соединении детектора с регистратором (хроматограмма а), либо при соединении их лишь в те промежутки времени, когда из колонки элюируются целевые компоненты. В остальное время диаграммная лента движется с меньшей скоростью, а перо регистратора записывает нулевую линию. В этом случае хроматограмма (б) имеет вид отдельных пиков. При регистрации диаграммная лента может двигаться лишь тогда, когда записывается нулевая линия, и останавливаться, когда перо регистрирует выход компо-

нента. Запись имеет вид полос (хроматограмма в) — так называемая штриховая запись. Длина полосы соответствует высоте пика.

Можно использовать вторичные регистраторы (по числу определяемых веществ); на их диаграммных лентах непрерывно записываются изменения высот пиков. Это дает возможность судить об

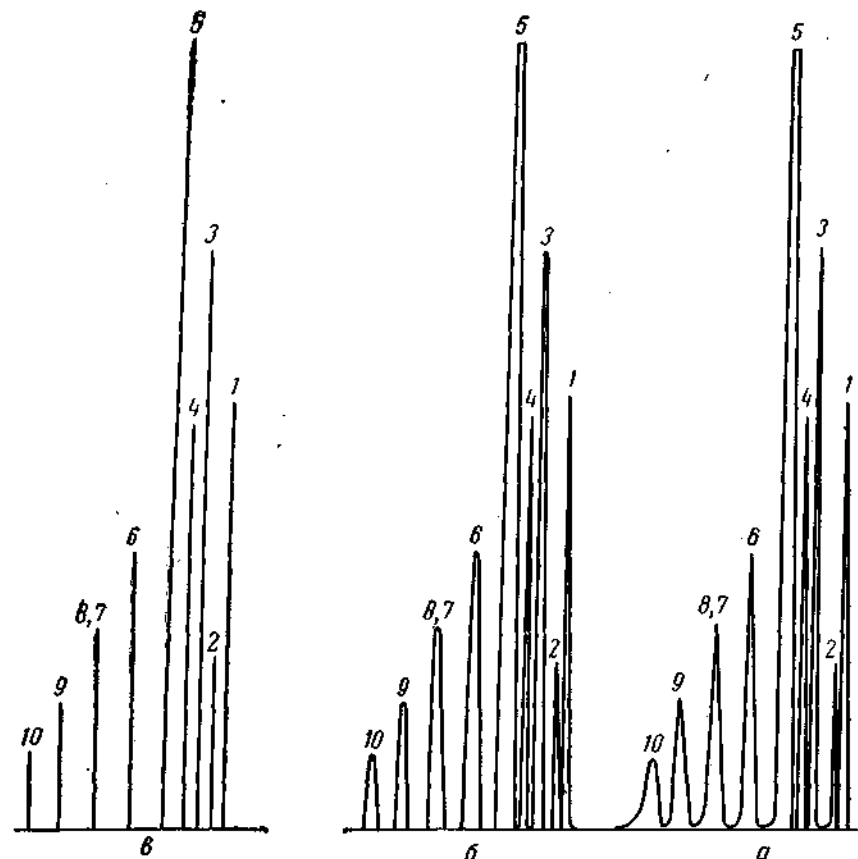


Рис. IX.3. Хроматограммы бутан-бутиленовой фракции, полученные при непрерывной записи (а), записи в виде пиков (б) и в виде полос (в):

1 — метан; 2 — этан + этилен; 3 — пропан; 4 — пропилен; 5 — изобутан; 6 — н-бутан; 7 — изобутен; 8 — бутен-1; 9 — транс-бутен-2; 10 — цис-бутен-2.

изменении концентрации каждого компонента. Электропневматический преобразователь позволяет получить выходной пневматический сигнал, пропорциональный сигналу регистратора.

При использовании хроматографов в системе регулирования технологического процесса, включающей ЭВМ, последняя, помимо других операций, производит и обработку данных, поступающих с хроматографа [12].

Подготовка пробы и газа-носителя, калибровка промышленных приборов

Подготовка пробы, анализируемой на промышленном хроматографе, сводится к удалению твердых и жидких примесей, нагреванию или охлаждению, снижению или повышению давления и т. д. О значении системы подготовки пробы свидетельствует тот факт, что стоимость ее (по литературным данным) сравнима со стоимостью самого промышленного хроматографа, а иногда и превышает последнюю в 1,5 раза.

Особое внимание следует уделять тому, чтобы состав пробы, поступающей в колонку, соответствовал составу анализируемого потока, т. е. чтобы в системе пробоотбора не происходило полимеризации, каких-либо других химических превращений и сорбционных процессов с участием компонентов смеси.

Расстояние между точкой отбора пробы и датчиком устанавливать с учетом допустимого запаздывания сигнала детектора, которое будет складываться из времени прохождения потока от аппарата до дозатора * и продолжительности разделения. Если давление в аппарате велико, его необходимо снизить до допустимого уровня. При этом следует учитывать возможность конденсации (вследствие снижения температуры при дросселировании) части пробы, что вызывает необходимость нагревания. Если температура пробы слишком велика, применяют охлаждение. Когда давление пробы недостаточно, устанавливают нагнетатель.

В зависимости от характера пробы в состав пробоотборных систем входят механические фильтры, испарители, холодильники, осушители и т. д. [11, 13].

Если хроматограф анализирует несколько потоков, то в систему пробоотбора входит устройство для их переключения. Проба может проходить через дозатор либо непрерывно, либо в течение небольших промежутков времени перед вводом ее в колонку. Следует лишь обеспечить десятикратную продувку дозатора.

Давление на выходе из дозатора должно поддерживаться постоянным (атмосферным), так как изменение его вызывает изменение количества отбираемой пробы.

Газ-носитель выбирают в соответствии с типом применяемого детектора и необходимой чувствительностью метода. В большинстве случаев при работе с катарометром применяют гелий. Однако стоимость гелия велика, и поэтому необходима организация специального баллонового хозяйства. В связи с этим там, где возможно, в качестве газа-носителя следует использовать воздух КИП, имеющийся на предприятиях практически в неограниченном количестве, тем более что он служит также и в качестве «воздуха управления». Газ-носитель необходимо очищать от механических примесей и влаги. Точка росы его не должна превышать -40°C , что соответствует содержанию влаги около $0,120 \text{ г/м}^3$.

* Это время обычно колеблется от 10 с до 4 мин [11].

При использовании аргонного детектора газами-носителями, естественно, являются аргон или гелий (последний — при анализе неорганических газов).

Калибровка промышленных хроматографов проводится двумя способами: путем анализа смеси известного состава или путем параллельных анализов потока на промышленном и лабораторном приборах. Разумеется, второй метод проще и к нему прибегают чаще. Согласно литературным данным, погрешность результатов, получаемых на промышленных хроматографах, составляет 1—2%, а воспроизводимость колеблется от 99,5 до 98%.

Так как в колонку поступают пробы постоянного объема, результаты анализа можно выражать либо в объемных процентах, либо в единицах массы компонента на единицу объема пробы, но не в весовых процентах. Для определения состава пробы в весовых процентах устанавливают анализатор плотности или проводят соответствующие лабораторные анализы.

Многоступенчатые схемы промышленного анализа

Поскольку в случае промышленного анализа обычно требуется определение лишь одного или нескольких компонентов смеси, в целях достижения экспрессности широко применяют многоступенчатые схемы, которые дают возможность после определения n ключевых компонентов (или одновременно) удалять остальные вещества из колонки для подготовки к следующему циклу.

Обратная продувка. Чаще всего определяют легкие компоненты смеси и удаляют из колонки тяжелые. Обычно к моменту элюирования последнего из целевых веществ наиболее сильно сорбирующийся компонент смеси проходит расстояние, меньшее половины длины колонки. Поэтому целесообразно использовать обратную продувку, заключающуюся в элюировании тяжелых компонентов в обратном направлении. Для ускорения этого этапа можно повысить скорость газа-носителя и температуру колонки [14—21]. Если при обратной продувке поток из колонки проходит через детектор, то на хроматограмме появляется пик, соответствующий «сумме тяжелых» (когда условия прямого и обратного элюирования неодинаковы, может быть несколько пиков, соответствующих тяжелым компонентам). Разумеется, если к моменту регистрации пика последнего из

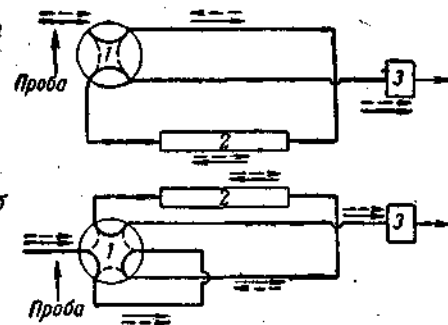


Рис. IX.4. Схема включения обратной продувки при помощи четырех- (а) и шестиступового (б) кранов (сплошные стрелки указывают направление прямого элюирования, пунктирные — обратной продувки);

1 — краны; 2 — колонки; 3 — детекторы.

целевых компонентов наиболее сильно сорбирующееся вещество пройдет больше половины длины колонки, целесообразнее продолжать элюирование в прямом направлении до выхода всех составляющих анализируемой смеси.

Для изменения направления газового потока (схема с обратной продувкой и большинство других многоступенчатых схем) используют четырех- или шестиходовые краны (рис. IX,4). Следует обратить особое внимание на очистку газа-носителя от примесей, так как при переключении потока на обратную продувку снижается давление на ближайшем к детектору участке колонки. Это сопровождается выделением ранее адсорбированных примесей и, следовательно, нарушением стабильности нулевой линии регистратора.

Пусть анализируемая смесь состоит из n компонентов, причем требуется определить m -ый компонент. Если все вещества элюируются в одном направлении, то общая продолжительность анализа

$$t = \frac{V_{уд}(n)}{V_{\alpha}} + \frac{\omega_n(n)}{2V_{\alpha}} \quad (IX,1)$$

При этом предполагают, что точкам пересечения касательных к пику с нулевой линией отвечают достаточно малые концентрации компонента.

При изменении направления потока после выхода m -го пика общая продолжительность анализа

$$t' = \left(V_{уд}(m) + \frac{\omega_m(m)}{2} \right) \left(\frac{1}{V_{\alpha}'} + \frac{1}{V_{\alpha}''} \right) + \frac{\omega_n(n)}{2V_{\alpha}''} \quad (IX,2)$$

где $\omega_n'(n)$ — основание пика n -го компонента, [полученного при обратной продувке; V_{α}' и V_{α}'' — объемные скорости газа-носителя соответственно при прямом и обратной продувке.

Предполагается, что m -ый компонент практически полностью отделяется от $(m+1)$ -го компонента и что температуры колонки при прямом и обратном элюировании одинаковы.

Величины $\omega_n'(n)$ и $\omega_n(m)$ связаны соотношением

$$\omega_n'(n) = \omega_n(m)f$$

Если размытие пика обусловлено внутренидиффузионной массопередачей, то при значительной сорбции и приблизительно одинаковых коэффициентах диффузии в жидкой фазе [18]

$$f = \sqrt{\frac{V_{\alpha}' + V_{\alpha}''}{V_{\alpha}'}} \quad (IX,3)$$

Хроматограммы, приведенные на рис. IX,5, иллюстрируют эффективность схемы с обратной продувкой. Цель анализа заключается в определении ацетилена при минимальном цикле анализа. Для этого необходимо быстро удалить из колонки менее летучие соединения. Так как $t' \approx 8,5$ мин и $t'' \approx 4$ мин, применение обратной про-

дувки дает больший эффект, чем прямое элюирование всех компонентов пробы.

Следует иметь в виду, что при существенных градиентах давления вдоль колонки во время этапа обратной продувки первым регистрируется пик наиболее сорбирующегося компонента смеси [19] (рис. IX,6). Это связано с тем, что при обратной продувке среднее давление на участке элюирования наиболее тяжелого сорбата

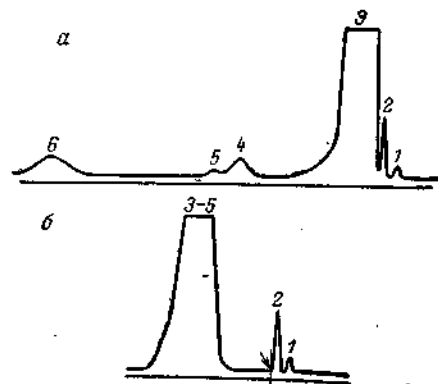


Рис. IX,5. Хроматограммы определения примесей в этилене.

а — прямое элюирование; б — анализ с обратной продувкой (переключение показано стрелкой); 1 — метан; 2 — ацетилен; 3 — этилен; 4 — пропилен; 5 — пропан; 6 — н-бутан.

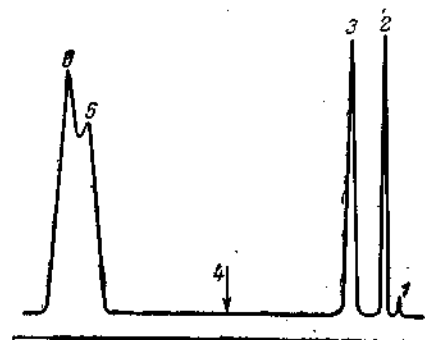


Рис. IX,6. Хроматограмма смеси углеводородов, полученная с применением обратной продувки [19]:

1 — воздух; 2 — бензол; 3 — н-нонан; 4 — переключение на обратную продувку; 5 — н-тетрадекан; 6 — н-додекан.

является наименьшим (а следовательно, скорость газа — наибольшей) по сравнению со средним давлением на участках элюирования остальных веществ (участки их обратного элюирования тем больше, чем меньше сорбируемость).

Если использовать систему индексации элементов хроматографической аппаратуры, в которой колонки обозначаются буквой K (при элюировании в обратном направлении K), а детектор — буквой D , то схема с обратной продувкой будет обозначаться: KD ; $\bar{K}D$ (или $\bar{K}$, если элюирование осуществляется помимо детектора).

Полуобратная продувка. Широкое распространение получил метод полуобратной продувки, заключающийся в том, что после окончания прямого элюирования газ-носитель подают между двумя секциями колонки (рис. IX,7). При этом слабосорбирующиеся

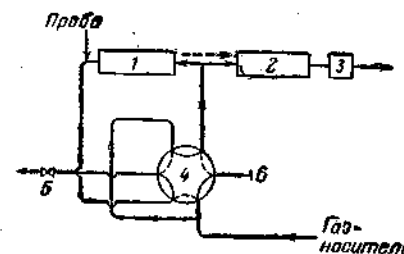


Рис. IX,7. Схема включения полуобратной продувки:

1, 2 — секции колонки; 3 — детектор; 4 — шестиходовый кран; 5 — дроссель; 6 — заглушка.

компоненты элюируются в сторону детектора, а сильносорбирующиеся — в обратном направлении:

$$K_1 K_2 D \left| \frac{K_2 D}{K_1} \right|$$

При выборе места и времени ввода газа-носителя для продувки следует учитывать, что к моменту переключения крана m -ый компонент должен полностью перейти во вторую секцию колонки. Одновременно в эту секцию может перейти и $(m+1)$ -ый компонент (или часть его), если он не полностью отделяется от предыдущего компонента на длине L_1 , соответствующей первой секции. В этом случае общая продолжительность анализа равна или продолжительности прямой продувки $(m+1)$ -го компонента, или продолжительности пребывания в колонке последнего n -го компонента (большему из этих значений). Пусть поток газа-носителя, вводимый для полуобратной продувки, разделяет полосу $(m+1)$ -го компонента пополам. Продолжительность прямой продувки

$$t' = \frac{V_{уд(m+1)}}{V_a'} + \frac{\omega_n(m+1)}{2V_a'} \quad (IX,4)$$

Продолжительность пребывания в колонке n -го компонента

$$t' = V_{уд(m+1)} \frac{L_1}{L} \left(\frac{1}{V_a'} + \frac{1}{V_a''} \right) + \frac{\omega_n(m+1)}{2V_a'} \sqrt{\frac{L_1}{L}} \quad (IX,5)$$

Удвоенное второе слагаемое в правой части уравнения (IX,5) соответствует выраженному в единицах времени основанию пика $(m+1)$ -го компонента, элюируемого в обратном направлении.

Продолжительность прямой продувки не зависит от места ввода газа-носителя между секциями, если во вторую секцию не подадут компоненты, следующие за $(m+1)$ -ым. Поэтому можно считать, что при оптимальном режиме $t' = t''$. Отсюда

$$V_{уд(m+1)} \left[-\frac{1}{V_a'} + \frac{L_1}{L} \left(\frac{1}{V_a'} + \frac{1}{V_a''} \right) \right] = \omega_n(m+1) \left(\frac{1}{2V_a'} - t \frac{1}{2V_a''} \sqrt{\frac{L_1}{L}} \right) \quad (IX,6)$$

Пусть

$$\frac{V_{уд(m+1)}}{\omega_n(m+1)} = N; \quad \frac{L_1}{L} = R^2 \text{ и } \frac{V_a''}{V_a'} = V$$

тогда

$$R = \frac{t}{4N(1+V)} + \sqrt{\frac{f^2}{16N^2(1+V)^2} + \frac{1+1/2N}{1+1/V}} \approx \frac{t}{4N(1+V)} + \sqrt{\frac{1+1/2N}{1+1/V}} \quad (IX,7)$$

Таким образом можно определить оптимальное место ввода газа-носителя при полуобратной продувке.

Пренебрегая влиянием ширины пика, получим

$$\frac{L_1}{L} = \frac{V_a''}{V_a' + V_a''} \quad (IX,8)$$

Время переключения потока газа-носителя на полуобратную продувку

$$\tau = \frac{V_{уд(m+1)}}{V_a'} \frac{L_1}{L} \quad (IX,9)$$

Аналогичным образом эта задача решается и в том случае, если на отрезке L_1 m -ый и $(m+1)$ -ый компоненты разделяются полностью и могут элюироваться в противоположных направлениях. При этом

$$t' = \frac{V_{уд(m)}}{V_a'} + \frac{\omega_n(m)}{2V_a''} \quad (IX,10)$$

$$t'' = \left(V_{уд(m)} \frac{L_1}{L} + \frac{\omega_n(m)}{2} \sqrt{\frac{L_1}{L}} \right) \left(\frac{1}{V_a'} + \frac{1}{V_a''} \right) + \frac{\omega_n(m)}{2V_a''} \sqrt{\frac{L_1}{L}} \quad (IX,11)$$

Значительный интерес представляет полуобратная продувка при разделении на колонках, состоящих из секций с различными сорбентами. Такой метод, помимо экономии времени, позволяет удалить из системы компоненты, пики которых могли бы наложиться на пики определяемых компонентов. Так, разработан метод быстрого определения содержания углеводородов C_1-C_3 в газах пиролиза. Хроматографическая колонка состояла из двух секций: первая — длиной 4 м заполнена илзэнским кирпичом с 20% вазелинового масла; вторая — длиной 6 м заполнена силикагелем КСК с 1,5% вазелинового масла. Соотношение между сорбентами подобрано из соображений наиболее равномерного разделения целевых компонентов. Первый сорбент дает возможность полностью отделить пропилен от изобутана, который вместе с более тяжелыми углеводородами элюируется затем в обратном направлении (рис. IX,8). Анализ продолжался около 7 мин при 40 °С.

Параллельная продувка. При этом методе газ-носитель проходит одновременно через обе секции колонки в одном направлении:

$$K_1 K_2 D \left| \frac{K_2 D}{K_1} \right|$$

Продолжительность анализа составляет

$$t = \frac{V_{уд(m+1)}}{V_a'} \frac{L_1}{L} + \frac{V_{уд(m)}}{V_a''} \frac{L_1}{L} \left(1 - \frac{V_{уд(m+1)}}{V_{уд(m)}} \right) + \frac{\omega_n(m)}{2V_a''} \quad (IX,12)$$

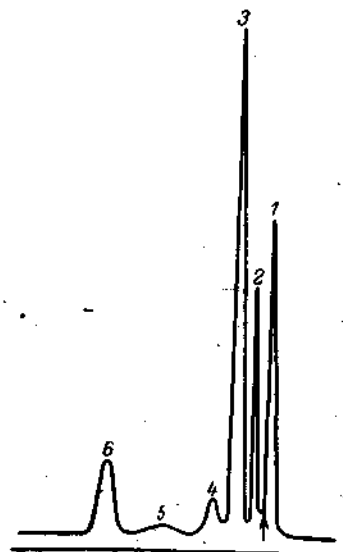


Рис. IX,8. Хроматограмма легких углеводородов, содержащихся в газе пиролиза (момент переключения потока газа на полуобратную продувку показан стрелкой):
1 — метан; 2 — этан; 3 — этилен;
4 — пропан; 5 — изобутан; 6 — пропилен.

где V_{α}'' — объемная скорость газа-носителя при элюировании из первой секции в атмосферу; $\omega_{\alpha}''(n)$ — основание пика n -го компонента после элюирования из первой секции.

Пусть $V_{\alpha}'' = V_{\alpha}'''$. Тогда при

$$V_{уд(m+1)} \frac{L_1}{L} + \frac{\omega_{\alpha}''(n)}{2} \leq V_{уд(n)} \frac{L_1}{L} \left(1 - \frac{V_{уд(m+1)}}{V_{уд(n)}}\right) + \frac{\omega_{\alpha}''(n)}{2} \quad (IX.13)$$

целесообразнее применять полуобратную продувку. Если это условие не выполняется, следует применять параллельную продувку. Если пренебречь влиянием размытия пиков, то первый вариант предпочтителен при отрицательном, а второй — при положительном значении $(2V_{уд(m+1)} - V_{уд(n)})$. Схемы с параллельной продувкой используют не только для ускорения анализа, но и для получения более детального разделения компонентов смеси.

В настоящее время на предприятиях нефтяной и химической промышленности работает большое число автоматических хроматографов с обратной, полуобратной или параллельной продувкой, которые позволяют контролировать технологический процесс с периодичностью в несколько минут. В частности, на основе предложенной схемы промышленного прибора с полуобратной продувкой [22] разработан серийный хроматограф ХП-499.

Другие многоступенчатые схемы, используемые в промышленных хроматографах:

$K_1 K_2 D$	$K_1 D$ (с отключением второй колонки)
$K_1 K_2 D$	$\bar{K}_2 K_1 D$
$K_1 K_2 D$	$\bar{K}_2 D$
	K_1
$K_1 K_2 D$	$K_1 \bar{K}_2 D$
$K_1 K_2 D$	$K_2 \bar{K}_1 D$

Естественно, что каждая из перечисленных схем может обеспечить минимальное время анализа при разделении смесей в зависимости от того, какие компоненты являются ключевыми. Так, первую и последнюю схемы целесообразно использовать для быстрого определения наиболее сильно сорбирующихся компонентов смеси, вторую, третью и четвертую — если в смеси содержатся вещества, сорбирующиеся слабее и сильнее ключевых.

Более сложные схемы включают три или четыре колонки [3].

Характеристики наиболее распространенных промышленных хроматографов *

К числу отечественных промышленных хроматографов, работающих на предприятиях нефтяной, химической и других отраслей промышленности, могут быть отнесены приборы ХП-499 и ХПА-3-150

* Основные характеристики промышленных хроматографов приведены в табл. 33 Приложения.

конструкции СКБ АНН и прибор РХ конструкции Дзержинского филиала ОКБА.

Хроматограф ХП-499 включает 5 блоков, в том числе датчик, блок управления, панели подготовки пробы и газа-носителя, регистратор и пневматическую приставку. В датчике, работающем при температуре до 80 °С, расположены пробоотборный и переключающий пневматические краны, колонки и катарометр. Выводобезопасность датчика позволяет располагать его вблизи технологической аппаратуры, из которой отбирается анализируемая проба. Работа колонок осуществляется по схеме с полуобратной продувкой. Имеются две колонки, на которых происходит разделение пробы, и одна уравнивающая (буферная), которая по характеристикам аналогична первой и служит для создания гидравлического сопротивления во время проведения полуобратной продувки. Пробоотборный кран состоит из десяти мембранных клапанов. Когда открыты верхние клапаны, газ-носитель проходит через дозирочный объем, первую и вторую колонки к детектору. Проба сбрасывается в атмосферу, минуя дозирочный объем. Когда открыты нижние клапаны, газ-носитель проходит через уравнивающую колонку ко второй колонке и далее к детектору. В это же время часть газа-носителя проходит по первой колонке в обратном направлении, удаляя из нее тяжелые компоненты, а проба заполняет дозирочный объем.

Наряду с регистрацией хроматограммы прибор выдает электрические сигналы для ЭВМ, а также пропорциональные высотам пиков ключевых компонентов пневматические сигналы, которые поступают в систему управления процессом.

Хроматограф РХ-5. Хроматограф РХ-5 снабжен пламенно-ионизационным детектором, что позволяет определять органические вещества с температурами кипения до 150 °С; чувствительность детектора при этом составляет 10⁻⁵%. Температуру датчика можно регулировать в пределах от комнатной до 100 °С. Анализ на этом приборе можно проводить с прямой, обратной или полуобратной продувкой.

Сигнал детектора через усилитель постоянного тока поступает на электронный потенциометр РЭПВ-2, записывающий хроматограмму. Одновременно пневматический сигнал, соответствующий высоте пика, поступает в блок запоминания. Последний «запоминает» на время анализа сигнал, отвечающий целевому компоненту, и передает его на систему регулирования. Соответствующий сигнал записывается также на ленте регистратора 1РЛ-29А. В комплект прибора может быть включен цифровой анализатор хроматографического спектра АХСЦ-14/1, представляющий собой ЭВМ и предназначенный для расчета концентраций компонентов анализируемой смеси методом внутренней нормализации (по площадям пиков).

Хроматограф 26-212. Промышленный хроматограф 26-212 выпускается американской фирмой «Consolidated Electrodynamics Co». Он предназначен для анализа газообразных и жидких продуктов из нескольких потоков (до восьми).

В датчике прибора имеются колонки внутренним диаметром приблизительно 4 или 2 мм, свернутые в спираль вокруг алюминиевого цилиндрического блока, снабженного нагревателем и термопарой. Температура колонки 50—150 °C (в последних моделях максимальная рабочая температура достигала 220—250 °C). Имеются трубки для предварительного нагрева газа-носителя, катарометр с нитями или термисторами, снабженный системой термостатирования, фильтр для анализируемого продукта и три шестиходовых мембранных клапана. Система мембранных клапанов позволяет использовать многоступенчатые схемы: обратную продувку, полуобратную продувку и анализ на колонке, состоящей из трех секций. Регистратор этого хроматографа наряду с записью хроматограммы может подавать пневматические сигналы, что позволяет включать прибор в схему регулирования.

Воспроизводимость работы хроматографа (при расчете по высотам пиков) составляет около 99%.

Хроматограф «Фрактоматик», выпускаемый итальянской фирмой «Carlo Erba» в различных модификациях, имеет блочную конструкцию. Взрывозащищенный датчик включает термостат, максимальная рабочая температура которого 150 °C. Имеются дозаторы для газов (мембранного типа) и для жидкостей (с движущимся штоком). Прибор оснащен катарометром и пламенно-ионизационным детектором, усилитель которого находится в специальном взрывозащитном корпусе. Прибор позволяет анализировать до шести технологических потоков с определением восьми компонентов. Имеются запоминающие устройства, а также специальная система пробоотбора.

Хроматограф «Пай» выпускается английской фирмой «Pye Unicam» также в различных модификациях. В частности, новая модель 404 может анализировать до шести потоков с определением шести компонентов и имеет катарометр, плотномер и пламенно-ионизационный детектор. Температура термостата может регулироваться в пределах от 50 до 200 °C с точностью $\pm 0,1$ °C. Газовые схемы приборов фирмы «Pye Unicam» обеспечивают работу с одной, двумя или тремя колонками.

Анализ конкретных промышленных потоков

Наиболее широкое распространение промышленные газовые хроматографы получили на установках по получению этилена и пропилена, предназначенных для производства полимеров, синтетического спирта и др. Так, на различных отечественных и зарубежных приборах определяют метан, этилен и пропилен в газе пиролиза, что позволяет регулировать режим работы пиролизных печей. В этом случае целесообразно использовать полуобратную продувку, так как в анализируемом газе содержатся и значительные количества углеводородов C_4 и выше.

Фирмой «Perkin-Elmer» (США) разработана детальная схема контроля потоков на установке по производству этилена при помощи промышленных хроматографов модели 184. В качестве сорбентов используют силикагель, а также нанесенные на инертные носители полиэтиленгликоль, диоктилсебацат (октоил), диметилсульфолан, полидиэтиленгликольсукцинат. Длина одной колонки 1—4 м, продолжительность анализа 5—25 мин при 50 °C.

Примеси в этилене определяют и на хроматографе «Пай». Для определения ацетиленов в двух потоках этилена (содержание не менее $3 \cdot 10^{-2}$ и $3 \cdot 10^{-3}\%$ соответственно) применена система с двумя дозаторами; по литературным данным [10], такой прибор работал непрерывно в течение шести месяцев. Имеются данные об определении этилена на хроматографах «Фрактоматик» [4] и РХ, а также сведения [2] об использовании промышленного хроматографа на установке по производству дивинила.

Промышленные хроматографы были применены для автоматизации установок алкилирования изобутана бутиленами и каталитического крекинга [23], а также для автоматизации дистилляционных колонн [7]. На установках алкилирования и каталитического крекинга хроматографы (их по четыре на каждой установке) служат в основном для определения углеводородов C_3 и C_4 . Промышленные хроматографы используют и для анализа потоков деизобутанизатора. Разработан также метод анализа верхнего и нижнего погонов деизопентанизатора (определение изо- и *n*-пентана) на хроматографе «Пай». Хроматографический метод применен на газо-бензиновом заводе, что позволило существенно улучшить показатели процесса [24]. Наконец, с целью автоматизации и контроля производства ксилолов было проведено определение изомерных ароматических углеводородов C_8 на хроматографе ХПА-3/150.

Для анализа смесей, содержащих кислород, азот, двуокись углерода, этан, этилен и окись этилена (также продукты производства последней) был использован хроматограф модели 184 (американская фирма «Perkin-Elmer»), снабженный колонками с полиэтиленгликолем и диметилсульфоланом.

Автоматизация контроля на установке по адсорбционному извлечению растворителей (например, этилацетата, бутилацетата, толуола) из воздуха на заводах по производству целлюлозы и других продуктов осуществлена при помощи хроматографа «Пай» (модель 10 с полуобратной продувкой для удаления водяных паров; первая секция длиной 15,2 см, внутренним диаметром 4 мм заполнена полиэтиленгликолем 400 на целите)*.

Анализ газов на установке по производству серы проводили на хроматографе 120-А фирмы «Beckman Instruments». Использовали двухсекционную колонку с полигликолем, нанесенным на тефлон (длина секции 3 м, степень пропитки 15%), и на промытый азотной кислотой кирпич С-22 (длина секции 6 м, степень пропитки 30%).

* Данные фирмы.

Выбор в качестве твердого носителя тефлона обусловлен стремлением уменьшить асимметрию пика воды, однако для второй секции тефлон непригоден, так как для увеличения селективности при разделении легких компонентов необходима повышенная степень пропитки [6]. Соответствующая хроматограмма показана на рис. IX,9. Вначале обе секции соединены последовательно. После того как азот и двуокись углерода 4, сероокись углерода 5 и сероводород 6 перешли во вторую секцию, ее отключают и элюируют остальные компоненты непосредственно в катарометр (хроматограмма А). Затем

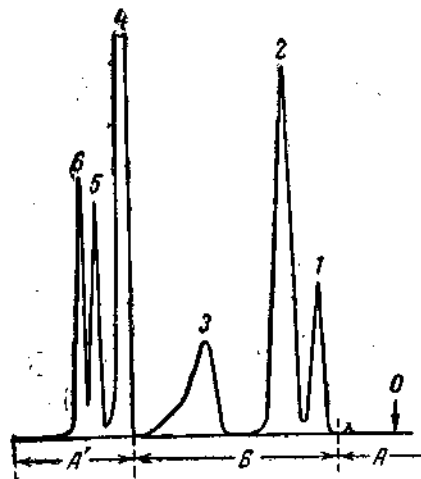


Рис. IX,9. Хроматограмма газов регенерации серы, полученная при последовательном соединении двух колонок (А, А') и при работе первой колонки (Б) [6]:

1 — двуокись серы; 2 — сероуглерод; 3 — вода; 4 — азот + двуокись углерода; 5 — сероокись углерода; 6 — сероводород.

секции вновь соединяют последовательно и определяют оставшиеся во второй секции вещества (хроматограмма В).

В промышленном приборе, использованном для контроля синтеза мочевины, анализ смеси двуокиси углерода, аммиака и воды (циркулирующий газ) проводили на двух секциях (0,6 и 3 м) с полиэтиленгликолем 400 на тефлоне (степень пропитки 15%). Хроматограмма представлена на рис. IX,10. Воду элюировали в детектор непосредственно из первой секции [6].

На стандартной модели хроматографа «Пай» проведен анализ углеводородных примесей в жидком кислороде, используемом при производстве стали. Чувствительность прибора на полную шкалу регистратора составляла $1,5 \cdot 10^{-3}\%$, что позволило сигнализировать о создании опасных концентраций ацетилена.*

* Данные фирмы.

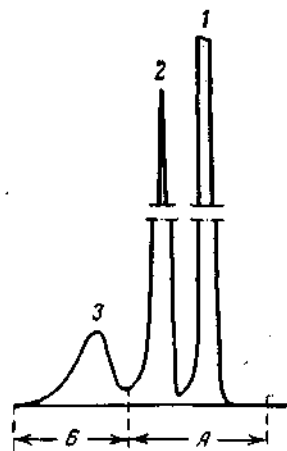


Рис. IX,10. Хроматограмма циркулирующего газа, полученная при последовательном соединении двух колонок (А) и при работе одной колонки (Б):

1 — двуокись углерода; 2 — аммиак; 3 — вода.

Газы коксовых печей анализировали на хроматографе «Пай» (модель 27 с тремя колонками, рис. IX,11). Первая колонка служит для удаления паров воды путем полуобратной продувки, вторая — для удерживания двуокиси углерода, которая в противном случае необратимо адсорбировалась бы в третьей колонке с молекулярным ситом.

Для анализа газов указанного состава использовали также хроматограф фирмы «МЕСИ» [25].

Применение промышленных хроматографов для анализа других химических продуктов описано Уоллом и др. [26], а также в обзоре [12].

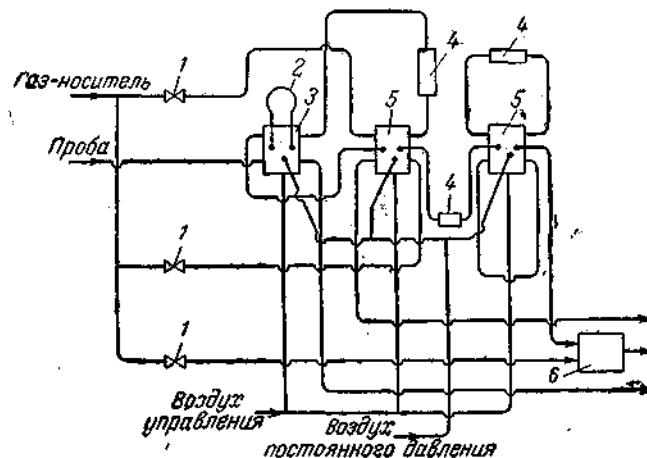


Рис. IX,11. Схема промышленного хроматографа «Пай» модели 27: 1 — регуляторы давления; 2 — дозирующий объем; 3 — дозатор; 4 — колонки; 5 — краны для переключения потоков; 6 — плотномер.

Описана система управления работой установки пиролиза углеводородов [27]. С помощью восемнадцати хроматографов на установке анализируется пятьдесят семь потоков, причем результаты анализа пятидесяти одного из них (с пятнадцати хроматографов) передаются на ЭВМ, которая корректирует модели или математические соотношения, являющиеся основой системы управления. Наиболее ответственным является анализ продуктов, выходящих из пиролизных печей: как частичные (определение углеводородов C_1-C_3 в пирогазе после четырнадцати печей с помощью четырех приборов), так и полные (с помощью одного прибора). Другие хроматографы определяют состав сырья пиролиза, а также продуктов ректификации. ЭВМ управляет также калибровкой пробы, которую для наиболее важных приборов проводят через каждые 30 мин. На основании результатов анализа эталонного газа ЭВМ вычисляет калибровочные коэффициенты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stirling P. H., Ho N. Ind. Eng. Chem., 1960, v. 52, № 9, p. 51A—53A.
2. Verdin A. Trans. Inst. Chem. Eng., 1963, v. 41, № 167, p. 111—117.
3. Богдановский И. М., Спиридонов А. Ф. Приборы и средства автом., 1964, № 3, с. 31—39.
4. Визани С., Пой Ф., Леви Л. В кн.: Газовая хроматография в 1961 году. Пер. с нем. под ред. В. А. Соколова. М., Гостехиздат, 1963, с. 169—175.
5. Karasek F. W., Ayers B. O. I. S. A. Journal, 1960, v. 7, p. 70—76.
6. Johns T. Beckman Gas Chromatography Application Manual. Beckman Instruments, Inc., 1960, 99 p.
7. Фишер Ю. В кн.: Газовая хроматография в 1961 году. Пер. с нем. под ред. В. А. Соколова. М., Гостехиздат, 1963, с. 46—52.
8. Merritt J. e. a. Anal. Chem., 1963, v. 35, № 10, p. 1461—1464.
9. Скарстром Ч. В кн.: Газовая хроматография. Сб. докладов на II Международном симпозиуме в Амстердаме и конференции по анализу летучих веществ в Нью-Йорке. Пер. с англ. под ред. А. А. Жуховицкого и Н. М. Туркельтауба. М., Издательство, 1961, с. 434—448.
10. Эванс Р. С. В кн.: Газовая хроматография в 1961 году. Пер. с нем. под ред. В. А. Соколова. М., Гостехиздат, 1963, с. 14—21.
11. Руководство по газовой хроматографии. Пер. с нем. под ред. А. А. Жуховицкого. М., «Мир», 1969, с. 362—393.
12. Липавский В. Н., Соколин Г. Ф. Промышленные хроматографы для автоматического контроля и регулирования технологических процессов. М., ЦНИИТЭИприборостроения, 1972, 86 с.
13. Кулаков М. В., Шкатов Е. Ф., Ханберг В. А. Газовые хроматографы. М., «Энергия», 1968, 128 с.
14. Wall R. F. e. a. Ann. N. Y. Acad. Sci., 1959, v. 72, p. 739—750.
15. Иогансен А. В., Левченко Г. Т. Авт. свид. СССР № 135688 от 15.02.1961 г. Бюлл. изобр., 1961, № 3.
16. Villalobos R., Brace R. O., Johns T. Gas Chromatography Int. Symp. 1959. Ed. by H. J. Noels, R. F. Wall, N. Brenner. N. Y. Acad. Press, 1961, p. 39—44.
17. Vergnaud J. M. Chimie Anal., 1967, v. 49, № 4, p. 183—189; 1970, v. 52, p. 1103—1109; J. Chromatogr., 1965, v. 19, № 3, p. 495—503.
18. Вигдергау М. С., Гольберт К. А. «Нефтехимия», 1962, т. 2, № 6, с. 825—830.
19. Vergnaud J. M., Degeorges E., Normand J. Bull. Soc. Chim. France, 1964, № 8, 1904—1910.
20. Erpert G. J. Gas Chromatogr., 1968, v. 6, p. 361—364.
21. Вигдергау М. С. ЖАХ, 1972, т. 27, № 5, с. 981—992.
22. Агисимов А. Ф., Богдановский И. М., Вигдергау М. С., Гольберт К. А. Авт. свид. СССР № 159687 от 22.08.1962 г. Бюлл. изобр., 1964, № 1.
23. Nootbaar R. F. Oil & Gas J., 1963, v. 61, № 28, p. 143—145.
24. Miller A. I. Oil & Gas J., 1958, v. 56, № 9, p. 88—93.
25. Schoelder C. Genie chim., 1963, v. 89, № 5, p. 146—161.
26. Уолл Р. и др. В кн.: Газовая хроматография. Сб. докладов на II Международном симпозиуме в Амстердаме и конференции по анализу летучих веществ в Нью-Йорке. Пер. с англ. под ред. А. А. Жуховицкого и Н. М. Туркельтауба. М., Издательство, 1961, с. 419—433.
27. Baker W. J., Johnson M. L. Chem. Eng. Progress, 1972, v. 68, № 10, p. 46—52.

ГЛАВА X

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Связь между параметрами хроматографических зон и физико-химическими свойствами сорбатов и неподвижных фаз является основной неаналитических применений газовой хроматографии, к которым относится изучение сорбционных характеристик, неидеальности газовых смесей, кинетики химических реакций, а также определение различных других физико-химических свойств газов, жидкостей и твердых тел.

Неаналитической газовой хроматографией называется метод исследования физико-химических характеристик веществ при использовании газо-хроматографической аппаратуры и на основе параметров хроматографических зон [1].

Изучение термодинамики сорбции

Определение термодинамических характеристик сорбции при малых концентрациях. Удерживаемый объем сорбата в хроматографической колонке представляет собой функцию его коэффициента распределения или адсорбции. Эту связь можно наглядно проиллюстрировать следующим образом. Момент регистрации максимума пика на хроматограмме в случае линейной изотермы сорбции (рис. 1,6 а) отвечает такому состоянию, когда половина от общего количества сорбата находится в колонке (включая газовое пространство между зернами), а вторая половина — в газе, покинувшем ее. Это аналогично распределению сорбата в емкости, частично заполненной (рис. X,1). Если коэффициент распределения равен Γ , а общий коэффициент Генри $\Gamma_0 = \Gamma x_1 + x$, для перехода половины сорбата в газовую фазу над слоем, необходимо, чтобы соотношение между объемами, занимаемыми в сосуде газовой фазой $V_{уд}$ и слоем сорбента w_c , было равно $V_{уд}/w_c = \Gamma_0$. Величина $V_{уд}$ представляет собой удерживаемый объем, а w_c — объем

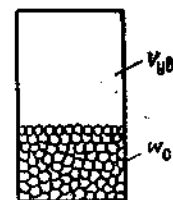


Рис. X.1. Распределение сорбата между газовой и сорбирующей фазами.

хроматографической колонки. Отсюда следует полученное в гл. I соотношение (I,59), связывающее удерживание с коэффициентом распределения (если не учитывать влияние градиента давления в колонке). Аналогично, если считать, что в сосуде, изображенном на рис. X,1, объем w_c занимает не сорбент, а неподвижная жидкость, то объем газовой фазы, необходимый для достижения равенства количеств сорбата в обеих фазах, будет соответствовать приведенному удерживаемому объему

$$V_{уд} = w_c \Gamma \quad (X.1)$$

Отсюда следует, в частности, что коэффициент Γ равен удерживаемому объему, отнесенному к 1 мл неподвижной фазы (V_V^T).

В жидкостной хроматографии величина V_V^T отвечает отношению объемных долей сорбата в неподвижной и подвижной фазах K_V (если пренебречь изменением объема при растворении). Поскольку при переходе из неподвижной фазы в подвижную сорбат изменяет агрегатное состояние, в газовой хроматографии величину K_V следует умножить на отношение плотностей сорбата в жидком и газообразном состояниях. Если измерять количества газа и жидкости в молях (N_r и $N_{ж}$) и считать, что коэффициент распределения сорбата между ними равен $K_2 = y/x$, где y и x — соответственно мольные доли сорбата в газовой и жидкой фазах, то для достижения равенства количеств сорбата в обеих фазах необходимо такое значение $N_{гг}$, чтобы соблюдалось равенство:

$$\frac{N_r}{N_{ж}} = \frac{1}{K_2} = V_{мм}^* \quad (X.2)$$

Однако поскольку число молей может характеризовать объем газовой фазы лишь при определенном давлении, целесообразно использовать соотношения: $N_r = N_r^0 P$, где N_r^0 — число молей газа, занимающего такой же объем при атмосферном давлении, как и N_r молей при давлении P , и $K_1 = K_2 P$, где $K_1 = p/x$ [см. уравнение (1,16)], причем связь между K_1 и K_2 вытекает из закона Дальтона ($p = Py$). Отсюда уравнение (X,2) может быть приведено к виду:

$$\frac{N_r^0}{N_{ж}} = \frac{1}{K_1} = V_{мм} \quad (X.3)$$

где $V_{мм}$ — мольное удерживание [см. уравнение (1,94)].

Из уравнений (I,2), (I,15), (I,16), (X,1) и (X,3) вытекает возможность хроматографического определения констант сорбционного равновесия, коэффициентов активности и термодинамических функций сорбции, причем поскольку в элюционной хроматографии используют весьма малые пробы, полученные величины с достаточным приближением отвечают состоянию бесконечного разбавления сорбата в неподвижной жидкости (или малым θ в случае адсорбционной хроматографии, см. стр. 20). Так, коэффициент активности сорбата в не-

подвижной жидкости γ может быть, в соответствии с уравнениями (I,16) и (X,3), вычислен как

$$\gamma = \frac{1}{V_{мм} p^0} \quad (X.4)$$

Возможность вычисления γ на основе других характеристик удерживания видна из соотношений (I,80—I,94).

Естественно, что свободная энергия растворения ΔF^0 [см. уравнение (I,15)] просто определяется на основе мольного удерживания:

$$\Delta F^0 = RT \ln V_{мм} = -RT \ln \gamma p^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 = \Delta F_{из} + \Delta f \quad (X.5)$$

где $\Delta F_{из} = -RT \ln p^0$ — свободная энергия испарения сорбата; $-\Delta f = RT \ln \gamma$ — избыточная свободная энергия смещения.

Энтальпия растворения ΔH^0 в соответствии с известными термодинамическими соотношениями рассчитывается как

$$\frac{\Delta H^0}{R} = \frac{d(\Delta F^0/T)}{d(1/T)} = \frac{d \ln V_{мм}}{d(1/T)} = -\frac{d \ln p^0}{d(1/T)} - \frac{d \ln \gamma}{d(1/T)} = \frac{\lambda + \Delta h}{R} \quad (X.6)$$

где

$$\lambda = -R \frac{d \ln p^0}{d(1/T)} \text{ скрытая теплота испарения сорбата}$$

$$-\Delta h = R \frac{d \ln \gamma}{d(1/T)} \text{ избыточная энтальпия смещения}$$

Таким образом, тепловой эффект сорбции может быть определен на основе угла наклона прямой на графике зависимости логарифма удерживаемого объема от обратной абсолютной температуры (см. гл. II). Вместо $V_{мм}$ в уравнение (X,6) можно подставить величины $V_{гг}$ или $V_{дг}$. В случае использования коэффициента Γ необходимы соответствующие поправки [1].

Мольная энтропия растворения сорбата в неподвижной жидкости

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta F^0}{T} \quad (X.7)$$

избыточная мольная энтропия растворения

$$\Delta S = \frac{\Delta h - \Delta f}{T} \quad (X.8)$$

В случае газо-адсорбционной хроматографии термодинамические функции адсорбции определяют аналогичным образом [3]. Дифференциальная мольная теплота адсорбции

$$Q = R \left(\frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} \right)_\theta \quad (X.9)$$

Парциальное давление сорбата (p) рассчитывают на основе зависимости удельного удерживаемого объема на единицу поверхности [см. уравнение (I,96)]:

$$\ln V_s = \frac{Q}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad (X.10)$$

Поскольку теплота сорбции (как и скрытая теплота испарения) не является постоянной для широкого интервала температур (вследствие изменения теплоемкости сорбата), ее следует определять в интервалах рабочих температур не более 20 К, когда линейность зависимости между логарифмом удерживаемого объема и $1/T$ является достаточно строгой. Основными факторами, искажающими результаты измерения термодинамических характеристик в системе газ-жидкость, являются адсорбция на поверхностях жидкого и твердого носителя (см. уравнение II,89), а также неидеальность газовой фазы. В соответствии с данными, приведенными в гл. II, влияние адсорбционных факторов может быть сведено к минимуму путем выбора достаточно инертного твердого носителя, его модифицирования, а также путем экстраполяции данных к бесконечно большому значению степени пропитки. В последнем случае могут быть одновременно получены и коэффициенты распределения, и коэффициенты адсорбции [4].

Для учета неидеальности газовой фазы в рассчитанную по уравнению (X,4) величину γ вводят поправки, учитывающие как фугитивность сорбата, так и неидеальность его взаимодействия с газом-носителем. Если в уравнении (X,4) заменить давление насыщенного пара сорбата фугитивностью, то коэффициент активности γ должен быть заменен коэффициентом γ^∞ , причем, как следует из известных термодинамических соотношений [5]:

$$\ln \gamma^\infty = \ln \gamma - \frac{P^0}{RT} (B_{11} - V^0) + \frac{\bar{P}}{RT} (2B_{12} - B_{22} - V^\infty) \quad (X,11)$$

где V^0 — мольный объем жидкого сорбата; $\bar{P}$ — среднее давление в колонке; V^∞ — парциальный мольный объем сорбата при бесконечном разбавлении в неподвижной жидкости (обычно V^∞ заменяется на V^0); B_{11} и B_{22} — вторые вириальные коэффициенты сорбата и газа-носителя; B_{12} — второй смешанный вириальный коэффициент взаимодействия сорбата и газа-носителя*.

Уравнение газового состояния смеси может быть записано в виде разложения в ряд по степеням мольного объема газообразного сорбата или давления P :

$$\frac{PV}{RT} = Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \approx 1 + \frac{B}{RT} P + \frac{C}{(RT)^2} P^2 + \dots \quad (X,12)$$

$$B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \quad (X,13)$$

где B и C — соответственно второй и третий вириальные коэффициенты смеси; y_1 и y_2 — мольные доли сорбата и газа-носителя.

Значения вириальных коэффициентов для расчета γ^∞ могут быть взяты из литературы [6, 7]. Кроме того, ниже будет рассмотрен хроматографический метод определения коэффициентов B_{12} , основанный на использовании газовой хроматографии при повышенном давлении. Если не использовать поправок на неидеальность газовой

* Можно показать, что величина β в уравнении (II,57) равна $\beta = (2B_{12} - V^\infty)/RT$.

фазы [см. уравнение (X,11)], то погрешность определения коэффициентов активности в зависимости от природы сорбатов и газов-носителей может достигать 4—5%.

В качестве иллюстрации в табл. X,1 приведены значения $\lg \gamma$, полученные хроматографическим методом с учетом и без учета неидеальности газовой фазы и полученные статическим методом.

ТАБЛИЦА X.1. Значения $\lg \gamma$, полученные различными способами [8]
(неподвижная жидкость — дихлорфталат, газ-носитель — азот, температура 30 °C)

Сорбат	$\lg \gamma$	$\lg \gamma^\infty$	$\lg \gamma^\infty$ (статические данные)
Бензол	-0,250	-0,253	-0,253
n-Пентан	0,022	0,034	0,035
n-Гексан	0,080	0,077	0,076
2,2-Диметилбутан	0,098	0,103	0,095
Циклогексан	-0,031	-0,032	-0,032
n-Гептан	0,123	0,117	0,114
n-Октан	0,161	0,153	0,153

Следует иметь в виду, что к хроматографической аппаратуре, используемой для физико-химических измерений, предъявляются повышенные требования в отношении постоянства поддержания температуры колонки и расхода газа-носителя и чувствительности детекторов. Колебания температуры термостата не должны превышать нескольких сотых долей градуса, колебания расхода должны быть не выше десятых долей процента. При этом погрешность коэффициента активности может составить 1—3 отн. %.

Сравнение хроматографических методов определения термодинамических характеристик сорбции с статическими показывает, что наряду с удовлетворительной точностью результатов газовая хроматография обладает несомненными преимуществами, к числу которых относится автоматизация процесса, экспрессность, а также возможность работы с веществами низкой степени чистоты. Последнее преимущество связано с тем, что при проведении физико-химического измерения одновременно реализуется возможность газовой хроматографии как метода разделения, присутствующие в образце примеси отделяются от основного вещества. Эти возможности хроматографии особенно ярко проявляются в тех случаях, когда на основании однократного процесса, проведенного на высокоэффективной колонке, исследователь может определить физико-химические характеристики индивидуальных компонентов сложных смесей [9]. Так, хроматограмма бензиновой фракции, включающей десятки индивидуальных углеводородов, служит основой для расчета термодинамических функций сорбции каждого из этих углеводородов неподвижной фазой [10].

При использовании капиллярных колонок точное измерение количества неподвижной фазы и расхода газа-носителя сопряжено с трудностями, поэтому в качестве основы для расчета характеристик сорбции компонентов сложных смесей целесообразно избрать не абсолютные, а относительные и интерполяционные величины удерживания. Так, из уравнения (I,97) следует, что если известно значение коэффициента активности одного из компонентов исследуемой смеси в растворах неподвижной фазы, то, принимая это значение в качестве стандартного, можно определить коэффициенты активности остальных компонентов смеси (при известных значениях давления насыщенного пара).

Интерполяционные методы предусматривают расчет на основании интерполяционных характеристик удерживания и значений искомых характеристик двух стандартов, один из которых, как правило, должен элюироваться до исследуемого сорбата, а другой — после него. Так, логарифмический индекс удерживания может быть записан в виде функции значений свободной энергии сорбции исследуемого вещества x и двух стандартных n -парафинов с числом углеродных атомов z и $z+1$ [11]:

$$I = 100 \frac{\Delta F_x^\circ - \Delta F_z^\circ}{\Delta F_{z+1}^\circ - \Delta F_z^\circ} + 100z \quad (X,14)$$

В общем случае, когда используются стандарты I и II, аналогичным образом может быть выражена интерполяционная функция G (см. гл. I).

Если в уравнение (X,14) представлять значения ΔF° из уравнения (I,15) и допустить, что величины ΔH° и ΔS° постоянны в исследуемом интервале температур, то при понижении температуры будет стремиться к следующей величине:

$$I_H = 100 \frac{\Delta H_x^\circ - \Delta H_z^\circ}{\Delta H_{z+1}^\circ - \Delta H_z^\circ} + 100z \quad (X,15)$$

а при повышении температур

$$I_S = 100 \frac{\Delta S_x^\circ - \Delta S_z^\circ}{\Delta S_{z+1}^\circ - \Delta S_z^\circ} + 100z \quad (X,16)$$

Можно показать, что в уравнении (II,112), характеризующем температурную зависимость индекса удерживания $A_T' = I_S$ и $A_T' + B_T'/C_T = I_H$, откуда

$$I = I_S + \frac{I_H - I_S}{(T/C_T) + 1} \quad (X,17)$$

Таким образом, если известны значения ΔH° и ΔS° для стандартов, то соответствующие функции для исследуемых сорбатов могут быть определены на основании значений I при трех температурах [12].

В литературе [9, 13, 14] описаны также другие методы определения термодинамических функций растворения на основе индекса удерживания I .

Линейный индекс удерживания (и соответствующая ему функция Q) может быть использован для расчета коэффициентов распределения и коэффициентов активности [10], так как уравнение (I,100) можно привести к виду:

$$j = \frac{(P_x^\circ \gamma_x / P_z^\circ \gamma_z) - 1}{\sigma_T - 1} + z \quad (X,18)$$

где σ_T — коэффициент селективности для n -парафинов [см. уравнение (II, 59)].

Определение констант комплексообразования. Если сорбат B образует комплексное соединение (в том числе водородную связь) с неподвижной фазой A (или с одной из составляющих A смешанной неподвижной фазы), то константа комплексообразования может быть определена с помощью хроматографического эксперимента. В простейшем варианте [15] предусматривается определение коэффициентов Γ сорбата B на колонках с не образующей комплекса неподвижной фазой C и смесями ее с комплексообразователем A при различных концентрациях последнего. Далее константу комплексообразования K_K (в случае образования эквимолекулярного комплекса) вычисляют по уравнению (I,19), причем Γ_1 отвечает величине Γ сорбата, полученной на колонке с веществом C . Размерность константы K_K определяется выбранной размерностью концентраций комплексообразователя.

Более строгое соотношение для расчета констант комплексообразования [16] должно учитывать влияние коэффициентов активности всех компонентов системы, а также различия в их молярных объемах, форме молекул и поляризуемости комплексообразователя A и инертного растворителя C . Такое соотношение, в частности, для молярного удерживаемого объема может иметь вид:

$$V_M^T = V_{MC}^T [1 + (\phi + K_K) X_A] \quad (X,19)$$

В левой части уравнения молярный удерживаемый объем отвечает смешанной неподвижной фазе $A + C$ при молярной доле A , равной X_A , в правой части молярный удерживаемый объем соответствует чистому растворителю C . Величина $\phi + 1 = \gamma_B(C)/\gamma_B(A)$ равна отношению коэффициентов активности сорбата B в растворителе C и чистом комплексообразователе A , константа K_K выражена через активности. На рис. X,2 в качестве примера приведен график [17] зависимости между молярным удерживаемым объемом при 100 °C некоторых сорбатов и молярной долей комплексообразователя (1-оксо-1-октилокси-3-метилфосфолен-3) в смеси со скваланом. На основании полученных данных [17] определены константы комплексообразования K_K для хлороформа, этанола и изопропанола, оказавшиеся равными

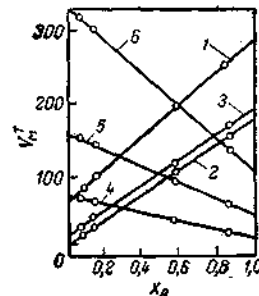


Рис. X,2. Зависимость между молярным удерживаемым объемом сорбатов и молярной долей комплексообразователя в смеси со скваланом:

1 — хлороформ; 2 — этанол; 3 — изопропанол; 4—6 — n -парафины C_4 — C_6 .

соответственно 0,03; 0,05 и 0,045. Описаны также другие методы определения констант комплексообразования [18—21]. Например [20, 21], константа комплексообразования принимается равной величине $(V_{\text{Аотн}}/V_{\text{Сотн}}) - 1$, где удерживаемые объемы сорбата в комплексообразователе и растворителе определены относительно удерживаемых

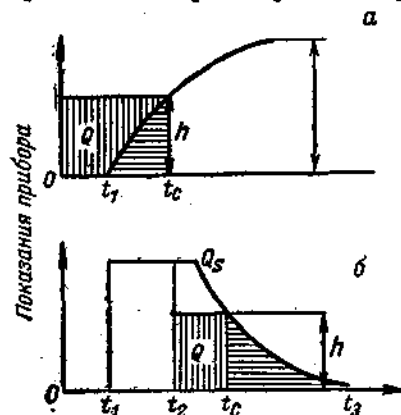


Рис. X.3. Определение изотермы адсорбции по размытым передней (а) и задней (б) границам зоны:

t_1 — время начала регистрации зоны сорбата; t_c — время, отвечающее концентрации сорбата c ; t_2 — время начала продувки колонки чистым азотом (начало десорбции); t_3 — время «окончания» десорбции.

изучать с помощью различных вариантов хроматографии [1, 3, 18]. Наиболее распространенным методом определения изотермы адсорбции является метод Глюкауфа [25], основанный на применении фронтального варианта. Если адсорбированное количество вещества a [см. уравнения (I,1) — (I,5)] отнести к 1 г адсорбента, то

$$a = \frac{1}{g} \int_0^c V_c dc \quad (X,20)$$

где g — масса адсорбента, г; V_c — приведенный удерживаемый объем, отвечающий равновесной концентрации адсорбата в газовой фазе c .

Основой для определения изотермы является контур хроматографической зоны, причем допускают, что он практически не искажается под влиянием диффузионных и кинетических факторов. Поскольку V_c пропорционален $l_h - l_0$, где l_0 и l_h — расстояния на хроматограмме, отвечающие соответственно удерживанию несорбирующегося газа и концентрации сорбата c , уравнение (X,20) может быть записано следующим образом:

$$a = \frac{1}{g} k \int_0^h (l_h - l_0) dh \quad (X,21)$$

где k — калибровочный коэффициент, определяемый как отношение введенной пробы к площади полученного пика; $h = c/k$ — отклонение пера регистратора, соответствующее концентрации c .

Таким образом, изотерма адсорбции определяется графически как зависимость между площадью Q и соответствующим ей отклонением при регистрации h (рис. X,3).

Для измерения констант фазового равновесия как в системах газ — твердое тело, так и в системах газ — жидкость с успехом может быть применена вакуантохроматография (см. гл. II) [26—29]. Газ-носитель насыщается парами сорбата в термостатированной трубке и непрерывно пропускается через колонку, в которую вводится проба чистого газа-носителя. Здесь коэффициент Γ определяется на основании величины эффективного удерживаемого объема [28]:

$$\Gamma = \frac{1}{(W_{\text{ж}}/V_{\text{эфф}}) + (c/\rho)} \quad (X,22)$$

где $W_{\text{ж}}$ — объем неподвижной жидкости в колонке; ρ — плотность жидкого сорбата при рабочей температуре.

С помощью различных вариантов хроматографии без газа-носителя могут быть изучены также фазовые равновесия в многокомпонентных системах [30].

Изучение неидеальности газовых смесей

Как видно из соотношений (II,57) и X,41), зная коэффициенты распределения или активность, измеренные при различных давлениях, можно определить величины, характеризующие неидеальность газовых смесей сорбата и газа-носителя. Если отсутствует заметная растворимость газа-носителя в неподвижной фазе, то в интервале давлений до 15—20 кгс/см², когда можно ограничиться двумя членами разложения (X,12), зависимость между удерживаемым объемом сорбата и давлением может быть представлена в виде [31]

$$\ln V_{\text{эфф}} = \ln V_{\text{эфф}}^0 + \beta P_0 J_1^2 \quad (X,23)$$

В этом уравнении коэффициент β , как и в уравнении (II,57), равен $(2B_{12} - V^{\infty})/RT$, фактор J_1^2 определяется по уравнению (II,42), $V_{\text{эфф}}^0$ — предельное значение эффективного удерживаемого объема, отвечающего $P^0 \rightarrow 0$, причем, по аналогии с уравнением (II,11).

$$\ln V_{\text{эфф}}^0 = \ln \frac{N_{\text{ж}} RT}{\gamma^{\infty} P_0} - \frac{B_{11} - V^0}{RT} P^0 \quad (X,24)$$

Число молей неподвижной жидкости в колонке $N_{\text{ж}}$ не зависит от природы газа-носителя. Таким образом, на основании зависимости логарифма эффективного (а также удельного или мольного) удерживаемого объема сорбата от давления рассчитывают как B_{12} (по наклону прямой), так и значение коэффициента активности γ^{∞} (по ординате точки пересечения прямой с осью удерживаемых объемов [31—34].

На рис. II,13 приведен график зависимости логарифма абсолютного удельного удерживаемого объема от давления в колонке для четырех сорбатов и трех газов-носителей [35], причем для повышения точности результатов при расчете V_g была введена дополнительная поправка на сжимаемость газа-носителя z_p/z_0 где $z_p = 1 + (B_{22}/RT) P_0 J_1^2$, z_0 — коэффициент сжимаемости газа-носителя при температуре окружающей среды и давлении P_0 . Независимость V_g^0 (аналогично $V_{эф}$) от природы газа-носителя подтверждается пересечением прямых, отвечающих азоту, аргону и двуокиси углерода для каждого сорбата в одной точке на оси V_g .

Вторые смешанные вириальные коэффициенты B_{12} вычисляют непосредственно по формуле:

$$-B_{12} = \frac{1,15RT \Delta \lg V_g}{\Delta P} - 0,5V_0 \quad (X,25)$$

где $\Delta \lg V_g$ — разность логарифмов удерживаемых объемов сорбата, соответствующая разности давлений ΔP .

Полученные с помощью хроматографических экспериментов значения B_{12} соответствуют результатам статических измерений [36].

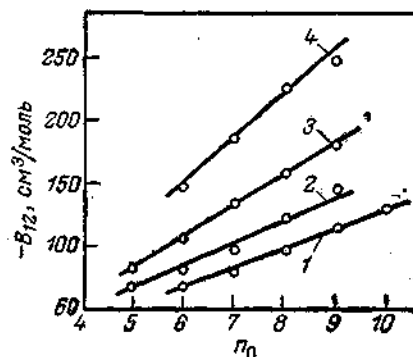


Рис. X,4. Зависимость между вторым смешанным вириальным коэффициентом n -парафинов и числом углеродных атомов в их молекулах, полученная при использовании в качестве газа-носителя азота 80 °C (1), аргона 80 °C (2), 50 °C (3) и двуокиси углерода 80 °C (4).

35, 38]. Так же, как и всякое определение сорбционных характеристик, разделение сложной смеси на высокоэффективной колонке и расчет индексов удерживания (либо интерполяционных функций G или Q) может служить основой для вычисления B_{12} для бинарных смесей каждого из компонентов с газом-носителем. Было установлено, что в интервале давлений до 20—25 кгс/см² зависимость между индексом T или I и давлением в колонке практически линейна.

Отсюда путем соответствующих преобразований можно получить соотношения, связывающие интерполяционные функции с величинами B_{12} .

Так, для логарифмического индекса удерживания

$$\frac{\Delta I}{\Delta P} = \frac{100 (\beta_z - \beta_2) - (I_1 - 100z) (\beta_{z+1} - \beta_2)}{\ln \sigma_r} \quad (X,26)$$

где $\Delta I = I_z - I_1$ и $\Delta P = P_z - P_1$ (I_1 и I_z — индексы удерживания сорбата при давлениях в колонке P_1 и P_z); $\beta_z, \beta_2, \beta_{z+1}$ — коэффициенты, соответствующие исследуемому сорбату и n -парафинам; σ_r — отношение приведенных времен удерживания n -парафинов $(z+1)$ и z при давлении P_z .

В табл. X,2 приведены рассчитанные по уравнению (X,26) значения B_{12} для смесей углеводородов с аргонном при 25 °C при использовании в качестве стандартных величин B_{12} для n -парафинов C_6 и C_8 . Индексы удерживания определяли [39] по хроматограмме бензиновой фракции, полученной на капиллярной колонке с n -октадецем-1. Вириальные коэффициенты для ароматических углеводородов рассчитывали [40] на основе значений G и Q при использовании в качестве стандартов n -алкилбензолов.

ТАБЛИЦА X,2. Значения вторых смешанных вириальных коэффициентов взаимодействия углеводородов с аргонном при 25 °C, рассчитанные по изменению индексов удерживания с изменением давления (стандартные значения B_{12} : для n -пентана — 98 см³/моль; для n -гексана — 124 см³/моль)

Углеводород	B_{12}	Углеводород	B_{12}
2,2-Диметилбутан	-108	3,3-Диметилпентан	-132
Циклопентан	-108	Циклогексан	-130
2,3-Диметилбутан	-112	1,1-Диметилциклопентан	-134
2-Метилпентан	-115	2-Метилгексан	-137
3-Метилпентан	-116	2,3-Диметилпентан	-135
Метилциклопентан	-127	3-Метилгексан	-138
2,2-Диметилпентан	-128	цис-1,3-Диметилциклопентан	-136
2,4-Диметилпентан	-130	транс-1,3-Диметилциклопентан	-136
2,2,3-Триметилбутан	-127	транс-1,2-Диметилциклопентан	-136
Бензол	-112		

Наряду с определением вторых смешанных вириальных коэффициентов на основании хроматографического эксперимента может быть дана оценка влияния растворимости газа-носителя в неподвижной фазе на удерживание сорбатов [40], а также влияния неидеальности газовой фазы на энтальпию сорбции при повышенных давлениях [41].

Изучение кинетики химических реакций

В первых работах, посвященных использованию газовой хроматографии для исследования кинетики химических реакций, она служила лишь для определения состава продуктов, извлекаемых из

реактора через определенные промежутки времени [42]. Разумеется, такой метод не может быть использован в случае быстро протекающих реакций; кроме того, возникают трудности, связанные с необходимостью отбора представительной пробы.

Был предложен импульсный метод изучения гетерогенных каталитических процессов, основанный на последовательном прохождении пробы (в виде импульса) через заполненный катализатором микрореактор и соединенную с ним хроматографическую колонку [43]. Проведение процесса при различных скоростях газа-носителя позволяет установить зависимость между продолжительностью пребывания пробы в реакторе и составом катализата.

Рогинским, Яновским и др. [44] разработан комплексный метод исследования кинетики каталитических реакций, связанный с проведением реакций в хроматографическом режиме. Сущность этого варианта заключается в том, что в трубке, заполненной катализатором, в потоке газа-носителя одновременно происходит и химическая реакция, и разделение компонентов. Для описания этого процесса в правую часть дифференциального уравнения (I,65) в простейшем случае следует добавить слагаемое κk_p (где k_p — константа скорости реакции), если реакция происходит в газовой фазе, или $(1 - \kappa) k_p a$, если она происходит на поверхности твердого катализатора или в жидкой фазе. Результаты процесса, зафиксированные на хроматограмме, позволяют с учетом модифицированного уравнения (I,65) определить константы скоростей гетерогенных реакций различных порядков.

Применение описанных методов дало возможность исследователям изучить особенности работы различных катализаторов гидрирования, дегидрирования, изомеризации, крекинга и других реакций [I,45].

Обзор методов хроматографического исследования жидкофазных реакций дан Березкиным [46]. Так, была исследована [47, 48] реакция сопряженных диенов с ангидридом хлормалеиновой кислоты, который служил неподвижной жидкостью в колонке. Процесс проводили при различных скоростях газа-носителя и в каждом случае фиксировали количество непрореагировавшего диена и его время удерживания. Зависимость между этими величинами дает возможность определить константу скорости реакции.

Определение физико-химических свойств газов, жидкостей и твердых тел

Рассмотренные в гл. III зависимости между величинами удерживания сорбатов и их физико-химическими характеристиками, справедливые в пределах гомологического ряда или групп изомеров, могут быть использованы не только для идентификации неизвестных веществ по их физико-химическим свойствам, но и для решения обратной задачи — определения свойств известных сорбатов по их характеристикам удерживания. Сюда следует отнести методы опре-

деления температуры кипения, давления насыщенного пара, молекулярного веса, рефракции, парахора, абсолютной энтропии, дипольного момента и некоторых других свойств [49—58]. Хотя такие корреляции в ряде случаев обеспечивают достаточно высокую точность (например, погрешность определения температур кипения может составлять десятки долей градуса), тем не менее справедливость лишь в пределах групп сорбатов близкого строения является серьезным ограничением их применимости. Поэтому на практике используют и различные другие приемы.

Давление пара и скрытая теплота испарения. Давление насыщенного пара вещества может быть определено путем заполнения калиброванного объема исследуемым паром с последующим вытеснением его газом-носителем в колонку и регистрацией пика на хроматограмме [59—61]. Расчет проводят на основе калибровочных графиков, связывающих высоту или площадь пика с давлением насыщенного пара. Проведение эксперимента при нескольких температурах и построение графика, связывающего логарифм высоты пика h с обратной абсолютной температурой, позволяет, в соответствии с уравнением Клаузиуса—Клайперона определить скрытую теплоту испарения λ :

$$\frac{d \lg p^0}{d(1/T)} = \frac{d \lg h}{d(1/T)} = - \frac{\lambda}{2.303R} \quad (X.27)$$

При термостатировании калиброванного объема в пределах сотых долей градуса и строгом постоянстве других параметров погрешность определения λ составляет 1—3 отн. %.

Другой вариант [62] основан на ступенчатой хроматографии. Колонки заполняют инертным твердым носителем, на насадку вводят определенное количество исследуемого вещества (жидкого при температуре колонки), после элюирования которого газом-носителем на хроматограмме регистрируется достаточно широкая ступень. Ширина ступени (в единицах времени), умноженная на расход газа-носителя, равна объему газа, в котором содержится исследуемое вещество с концентрацией, отвечающей давлению насыщенного пара.

Более простой метод [63] предусматривает поочередное введение в колонку исследуемого вещества и стандарта с известным давлением насыщенного пара. При этом считается, что отношение высот ступеней, полученных при одинаковом режиме работы колонки, равно отношению давлений паров.

Молекулярный вес. Хроматографическое определение молекулярного веса как индивидуальных веществ, так и компонентов проводят с помощью плотнотера (см. гл. III), который дает сигнал, пропорциональный разности плотностей элюата и чистого газа-носителя [64—68]. К неизвестному веществу с молекулярным весом M_x (или к смеси веществ) добавляют внутренний стандарт К с молекулярным весом M_k . Полученная смесь элюируется из хроматографической колонки газом-носителем с молекулярным весом M_1 . При использовании другого газа-носителя с молекулярным весом M_2 ,

удерживаемые объемы будут соответственно равны полученным в первом случае, однако (даже при одинаковых скоростях) высоты и площади пиков будут различны, что объясняется не только различными количествами анализируемой пробы, но и влиянием природы элюента. В этом случае справедливо соотношение:

$$\frac{Q_x}{Q_K} \left(\frac{M_K - M_1}{M_x - M_1} \right) = \frac{Q'_x}{Q'_K} \left(\frac{M_K - M_2}{M_x - M_2} \right) \quad (X,28)$$

где Q_x, Q'_x, Q_K и Q'_K — площади пиков исследуемого вещества и стандарта.

Из последнего соотношения определяют искомую величину M_x .

Таким образом, для непрерывного определения молекулярных весов компонентов анализируемой смеси достаточно двукратного разделения с использованием различных газов-носителей.

Если к веществу x добавить определенное количество стандарта [67, 68], то появляется возможность определения молекулярного веса на основании лишь одного эксперимента (с одним газом-носителем). Отношение масс вещества x и стандарта равно:

$$\frac{q_x}{q_K} = \frac{Q_x}{Q_K} \frac{M_x}{M_x - M_1} \frac{M_K - M_1}{M_1} \quad (X,29)$$

Погрешность таких методов для определения молекулярного веса в пределах до нескольких сотен составляет 3—5 отн. %.

Метод определения молекулярного веса высокомолекулярных соединений предложен Жуховицким с сотр. [69]. Схема прибора включает катарометр, камеры которого продувают потоками газа, насыщенными легким растворителем. Насыщение проводят в термостатированных емкостях. Если в одну из емкостей добавить небольшое количество высокомолекулярного соединения, то это вызовет понижение давления пара растворителя и, следовательно, различие в составе потоков, что приведет к получению соответствующего сигнала катарометра. Поскольку понижение давления пара пропорционально мольной доле нелетучего соединения, может быть определен его молекулярный вес.

Коэффициенты диффузии. Из уравнения (1,54) следует, что в случае элюирования в пустой трубке ($I' = 0$) высота, эквивалентная теоретической тарелке, равна

$$H = \frac{2D}{\omega_j^2} + 0,01 \frac{d^2}{D} \alpha \quad (X,30)$$

(точнее [70], коэффициент 0,01 должен быть заменен на 1/96). Отсюда следует возможность определения коэффициента газовой диффузии на основании параметров пика [71]. Измерения проводили с использованием трубок длиной L_1 около 1 м и L_2 около 14 м при газообразной пробе порядка сотых долей миллиметра. Для учета «концевых» эффектов, связанных с влиянием объема пробы, объема камеры катарометра и т. д., H определяли как

$$H = (L_2 - L_1) \frac{\tau_{ст2}^2 - \tau_{ст1}^2}{(t_2 - t_1)^2} \quad (X,31)$$

где времена регистрации максимумов t_1 и t_2 и ширины пиков τ_1 и τ_2 относятся соответственно к колонкам 1 и 2. Основное достоинство такого метода определения коэффициента диффузии — экспрессность. Так, за 36 ч можно провести до 200 определений с погрешностью порядка 1 отн. % [71]. В литературе описаны и другие методы определения коэффициентов диффузии в газах, жидкостях и парах адсорбентов [1].

Удельная поверхность. Хроматографические методы изучения поверхности и пористости адсорбентов и катализаторов, широко рассмотрены в литературе [1, 18, 72]. Наиболее простым является метод, основанный на изменении характеристик удерживания сорбата на колонках с исследуемым адсорбентом и стандартом, поверхность которого известна [73, 74]. Считается, что отношение приведенных времен удерживания сорбата на этих колонках равно отношению площадей поверхности адсорбентов. Это допускается лишь для адсорбентов близкой химической природы.

В методах, основанных на измерении изотерм адсорбции, предусматривается определение поверхности адсорбции по Брунауэру, Эметту и Теллеру [75]. По полученным экспериментальным данным строят график зависимости между величинами $p/(p^0 - p)$ ($1/a$) и p/p^0 где p — парциальное давление сорбата, p^0 — давление его насыщенного пара, a — количество адсорбированного вещества. Тангенс угла наклона соответствующей прямой позволяет вычислить поверхность адсорбента.

В методе тепловой десорбции адсорбируют азот исследуемым веществом из потока смеси азота с гелием при температуре жидкого азота и затем десорбируют его при повышении температуры [76]. При этом регистрируются адсорбционный и десорбционный пики, последний служит основой для расчета поверхности.

Предложен динамический метод, основанный на постадийном поглощении сорбата из паро-газовой смеси при изменении концентрации сорбата в смеси [77—79].

Удельная поверхность, общий объем пор и распределение их по размерам могут быть определены с помощью динамического метода [80]. Так, состав смеси азота и гелия фиксируют двумя катарометрами, один из которых установлен до колонки с адсорбентом, другой после нее. В ходе эксперимента концентрацию гелия в смеси, поступающей в колонку, изменяют от 0 до 1. Можно использовать лишь один катарометр, который позволяет измерять разность концентраций до колонки и после нее.

Рассмотренными в настоящей главе методами не ограничиваются возможности неаналитической газовой хроматографии. В литературе описаны другие области применения газовой хроматографии, в частности, определение малых объемов [81], проницаемости зернистого слоя [82], теплопроводности газов [83] и т. д. Внимания заслуживают также методы определения температур фазовых переходов веществ, используемых в качестве неподвижных фаз. Основой для определения здесь является нарушение линейной зависимости между логарифмом

удерживаемого объема и обратной абсолютной температурой (см. гл. II). Может быть определена температура замерзания веществ [84] (например, при повышенных давлениях, когда трудно использовать обычные приемы измерения), температура перехода вещества из изотропного состояния в жидкокристаллическое и далее в состояние твердого кристалла [85—87], температурные интервалы фазовых переходов в полимерах [88—90].

ЛИТЕРАТУРА

1. Вигдергауз М. С., Измайлов Р. И. Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ. М., «Наука», 1970, 160 с.
2. Littlewood A. B., Phillips C. S. G., Price D. T. J. Chem. Soc., 1955, № 5, p. 1480—1489.
3. Киселев А. В., Яшин Я. И. Газо-адсорбционная хроматография. М., «Наука», 1967, 256 с.
4. Березкин В. Г. В кн.: Успехи хроматографии. М., «Наука», 1972, с. 215—225; Березкин В. Г., Гавричев В. С., Зорина Г. П. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, № 9, с. 1975—1982.
5. Шахпаронов М. И. Введение в молекулярную теорию растворов. М., Гостехиздат, 1956. 507 с.
6. Маркузин Н. П. В кн.: Химия и термодинамика растворов. Л., изд. ЛГУ, 1968, вып. 2, с. 212—238.
7. Вигдергауз М. С., Семкин В. И. Усп. хим., 1971, т. 40, № 6, с. 1074—1106.
8. Everett D. H., Stoddart C. T. H. Trans. Faraday Soc., 1961, v. 57, p. 1609—1615.
9. Вигдергауз М. С. В кн.: Проблемы органической и физической химии. ЮФХ им. А. Е. Арбузова АН СССР. Казань, 1971, с. 217—227.
10. Vigdergauz M. S., Martynov A. A. Chromatographia, 1971, v. 4, № 10, p. 463—467.
11. Kovats E., Weiss R. B. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1965, Bd. 69, № 9—10, S. 812—820.
12. Вигдергауз М. С. ЖФХ, 1973, т. 47, № 7, с. 1660—1663.
13. Головин Р. В., Арсеньев Ю. И. ДАН СССР, 1970, т. 192, № 6, 1064—1067.
14. Hammers W. E., de Ligny C. L. Rec. Trav. Chim., 1971, v. 90, № 2, p. 175—189.
15. Bradford B. W., Harvey D., Chalkley D. E., J. Inst. Petrol., 1955, v. 41, № 375, p. 80—91.
16. Eon C., Rommier C., Guiochon G. J. Phys. Chem., 1971, v. 75, № 17, p. 2632—2640.
17. Насирова Ф. К., Ганиятуллин Р. С., Вигдергауз М. С. (в печати).
18. Физико-химические применения газовой хроматографии. М., «Химия», 1973. 255 с.
19. Генкин А. Н., Богуславская В. И. «Нефтехимия», 1965, т. 5, № 6, с. 897—901.
20. Martire D. E., Riedl P. J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 3478—3784.
21. de Ligny C. L., J. Chromatogr., 1972, v. 69, № 2, p. 243—247.
22. Waksmundzki A., Suprunowicz Z. J. Chromatogr., 1965, v. 18, № 2, p. 232—242.
23. Вигдергауз М. С., Помазанов В. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, № 12, с. 2854—2856.
24. Виганок Р. В., Вигдергауз М. С. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, № 5, с. 718—719.
25. Glueckauf E. Disc. Faraday Soc., 1949, v. 7, p. 199—203.
26. Saffert W., Theuring D., Schubert H. Gas — Chromatographie, 1965. Berlin. Akademie — Verlag, 1965, S. 463—474.
27. Саонов М. Л. и др. ЖФХ, 1968, т. 42, № 11, с. 2906—2910.
28. Вигдергауз М. С., Марьяхин Р. X. В кн.: Газовая хроматография. М., НИИТЭХим, 1971, № 15, с. 14—18.
29. Лунский М. X., Саонов М. Л. Зав. лаб., 1972, т. 38, № 12, с. 1484—1486.
30. Криворучко О. П. и др. В кн.: Газовая хроматография «Труды III Всесоюзной конференции». Дзержинск, 1966, с. 173—180.
31. Young C. L. Chromatogr. Rev., 1968, v. 10, № 2, p. 129—158.
32. Cruickshank A. J. B., Windsor M. L., Young C. L. Trans. Faraday Soc., 1968, v. 64, p. 337—345.
33. Young C. L. Trans. Faraday Soc., 1968, v. 64, p. 1537—1542.
34. Cruickshank A. J. B., Gainey B. W., Young C. L., VII. Int. Symposium on Gas Chromatogr. Copenhagen, 1968. Preprints, paper 5.
35. Vigdergauz M. S., Semkin V. I. J. Chromatogr., 1971, v. 58, № 1, p. 95—101.
36. Dantzler E. M., Knobler C. M., Windsor M. L. J. Chromatogr., 1968, v. 32, № 3, p. 433—438.
37. Everett D. H., Gainey B. W., Young C. L. Trans. Faraday Soc., 1968, v. 64, p. 2667—2676.
38. Вигдергауз М. С., Семкин В. И. ЖФХ, 1971, т. 45, № 4, с. 931—935.
39. Вигдергауз М. С., Семкин В. И. «Нефтехимия», 1969, т. 9, № 3, с. 473—478.
40. Вигдергауз М. С., Семкин В. И. ЖФХ, 1972, т. 46, № 3, с. 691—695.
41. Еарец В. А., Вигдергауз М. С. В кн.: Успехи газовой хроматографии. Казань, 1973, вып. 3, с. 73—88.
42. Гаврилина Л. Я., Вяхирев Д. А. Усп. хим., 1967, т. 36, № 2, с. 362—375.
43. Kokes R. L., Tobin H., Emmett P. H. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 5860—5863.
44. Рогицкий С. З., Яновский М. И., Берман А. Д. Основы применения хроматографии в катализе. М., «Наука», 1972. 376 с.
45. Руководство по газовой хроматографии. Пер. с нем. под ред. А. А. Жуховицкого. М., «Мир», 1969, с. 445—477.
46. Березкин В. Г. Усп. хим., 1968, т. 37, № 7, с. 1348—1367.
47. Gil-Av E., Herzberg — Minzly Y. Proc. Chem. Soc., 1961, № 8, p. 316.
48. Березкин В. Г., Кругликова В. С., Беликова Н. А. ДАН СССР, 1964, т. 185, № 1, с. 182—185.
49. Jentzsch D., Bergmann G. Z. anal. Chem., 1959, Bd. 165, № 6, S. 401—415.
50. Desty D. H., Harbour C. I. A. Anal. Chem., 1959, v. 31, № 12, p. 1965—1970.
51. Franc J., Placek K., Mikes F. Coll. Czechoslov. Chem. Comm., 1967, v. 32, № 6, p. 2242—2254.
52. Воробьев Л. Н. Coll. Czechoslov. Chem. Comm., 1962, v. 27, № 4, p. 1045—1048.
53. Wurst M. Coll. Czechoslov. Chem. Comm., 1964, v. 29, № 6, p. 1458—1465.
54. Wurst M. Mikrochim. Acta, 1966, № 1—2, p. 379—397.
55. Franc J. Coll. Czechoslov. Chem. Comm., 1960, v. 25, № 6, p. 1573—1577.
56. Williams P. W., Carhart H. W. J. Gas Chromatogr., 1968, v. 6, № 5, p. 280—285.
57. Вигдергауз М. С. Усп. хим., 1962, т. 31, № 1, с. 73—100.
58. Мартынов А. А., Вигдергауз М. С., «Нефтехимия», 1970, т. 10, № 5, с. 766—775.
59. Mackle H., Maurick R. G., Rooney J. J. Trans. Faraday Soc., 1960, v. 56, № 1, p. 115—117.

60. Mackle H., McClean R. T. B. Trans. Faraday Soc., 1964, v. 60, № 5, p. 817-821.
61. Geiseler G., Jannasch R. Z. phys. Chem., (DDR), 1966, Bd. 233, № 1-2, S. 42-48.
62. Бельфер А. И., Гавричев В. С. В кн.: Успехи газовой хроматографии. Казань, 1970, вып. 2, с. 75-90.
63. Насыбуллина Р. К., Марьяхин Р. Х., Вигдергауз М. С. Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, № 4, с. 800-803.
64. Liberti A., Conti L., Crescenzi V. Nature, 1956, v. 178, № 4541, p. 1067-1069; Atti Acad. naz. Lincei Rend. Classe Sci. Fis., Mat. e. Nature, 1956, v. 20, p. 623-628.
65. Serpinet J., Rochefort O. Bull. Soc. Chim. France, 1968, № 10, p. 4297-4299.
66. Phillips C. S. G., Timms P. L. J. Chromatogr., 1961, v. 5, № 2, p. 131-136.
67. Ревельский И. А., Бородулина Р. И., Совакова Т. М. «Нефтехимия», 1964, т. 4, № 5, с. 805-810; 1965, т. 5, № 3, с. 417-424; 1966, т. 6, № 2, с. 312-317.
68. Ревельский И. А., Бородулина Р. И., Совакова Т. М. ЖФХ, 1967, т. 41, № 5, с. 1172-1174.
69. Бурова М. О. и др. В кн.: Газовая хроматография и ее применение в геохимических исследованиях. М., Труды ВНИГНИ, 1973, вып. 112, с. 105-110.
70. Taylor G. Proc. Roy. Soc., 1953, v. A219, p. 186.
71. Giddings J. C., Seager S. L. J. Chem. Phys., 1960, v. 33, № 4, p. 1579-1585; 1961, v. 35, № 6, p. 2241-2243.
72. Грегг С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Пер. с англ. под ред. К. В. Чмутова. М., «Мир», 1970, 407 с.
73. Sremer E. Angew. Chem., 1959, Bd. 71, № 15-16, S. 512-514.
74. Wolf F., Beyer H. Chem. Techn., v. 959, Bd. II, № 3, p. 143-144.
75. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. Пер. с англ. под ред. М. М. Дубинина. М., Издательство, 1948, т. 1, 783 с.
76. Nelsen E. M., Eggertsen F. T. Anal. Chem., 1958, v. 30, p. 1387-1390.
77. Fricke R., Jokers K. Z. anorg. allg. Chem., 1951, Bd. 265, № 1, S. 42-45.
78. Davis R. Chem. a. Ind., 1952, № 8, p. 160-161.
79. Рубинштейн А. М., Афанасьев Б. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1956, с. 1294-1297.
80. Федоров Г. И., Борисова Г. Ф., Измайлов Р. И. ЖФХ, 1968, т. 42, № 4, с. 1036-1040. Трубин А. М. «Кинетика и катализ», 1973, т. 14, № 3, с. 681-686.
81. Сомов А. П., Жуховицкий А. А. Зав. лаб., 1965, т. 31, № 12, с. 1442-1443.
82. Karel M. e. a. Food Technol., 1968, v. 17, № 3, p. 91-94.
83. Зайкин В. С. Зав. лаб., 1968, т. 34, № 2, с. 302-303.
84. Kobayashi R., Charpeleat P. S., Deans H. A. Ind. Eng. Chem., 1967, v. 59, № 10, p. 63-82.
85. Kelker H. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1963, Bd. 67, № 7, S. 698-703.
86. Kelker H., Schivizhofen E. Adv. Chromatogr., 1968, v. 6, p. 247-297.
87. Вигалок Р. В., Палихов Н. А., Вигдергауз М. С. «Кристаллография», 1972, т. 17, № 4, с. 837-841.
88. Алишоев В. Р., Березкин В. Г., Мельникова Ю. В. ЖФХ, 1965, т. 39, № 1, с. 200-209.
89. Fiddler W., Doerr R. C. J. Chromatogr., 1966, v. 21, № 3, p. 481-482.
90. Вигдергауз М. С., Вигалок Р. В. В кн.: Газовая хроматография. М., НИИТЭХим, 1970, № 12, с. 38-43.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ТАБЛИЦА 1. Селективность различных неподвижных фаз по гомологическому ряду *n*-парафинов (средние значения $\lg \sigma_T$)*

Неподвижная фаза	$\lg \sigma_T$				
	25 °C	40 °C	50 °C	80 °C	100 °C
<i>n</i> -Октадецен-1	0,52	0,48	0,45	—	—
Сквалан	0,5	0,45	0,43	0,38	0,32
Вазелиновое масло	—	0,45	0,43	0,38	0,32
Аписон L	—	—	0,43	—	0,32
<i>n</i> -Дотриаконтан	—	—	—	0,38	0,34
Дибутилфталат	0,48	—	—	0,36	0,32
Динонилфталат	—	—	—	0,36	—
Дидецилфталат	0,42	0,40	—	—	—
Силикон SF-96	0,45	—	0,38	—	—
Силикон ФС-16	0,43	0,40	—	0,30	0,28
Тринитротолуол	—	—	—	0,30	0,23
Реоплекс 400	—	—	—	0,28	0,25
Полиэтиленгликоль 400	—	—	—	0,30	0,23
β , β 1-Дидиандиэтиловый эфир	0,34	—	—	—	—
1,2,3-трис-(β -Цианэтокси) пропан	—	—	—	0,28	0,23
Диглицерин	—	—	—	0,15	—

* Литература [45-47] и гл. II.

ТАБЛИЦА 2. Основные характе

Наименование	Молекуляр- ный вес	Температура кипения, °C	Максималь- ная рабочая температура, °C	Анализируемые системы
м, п'-Азоксифене- тол **	286,34		200	Ароматические углеводороды и их производ- ные
Апвезоны: Н, J, K, L, M, T, N, O, W ***			200—350 (максималь- ная — для апвезона L)	Высоки кипя- щие вещества (гл. образом углеводороды)
Бензидифенил	230	381 (760 мм рт. ст.)	100—120	Ароматические углеводороды
Вазелиновое масло	—	~360 (760 мм рт. ст.)	100—130	Углеводороды
м-Гептадекан	240,48	302,7 (760 мм рт. ст.)	75	Легкие угле- водороды
1,2,3,4,5,6,-Гексакис- (β-цианэтокс)гекс- сан	500,56	—	200	Селективное разделение веществ раз- личных клас- сов
β,β'-Дициандиэтило- вый эфир (окси- пропионитрил)	124,15	270 (760 мм рт. ст.)	70—90	То же
β,β'-Дициандиэтил- сульфид (тиоди- пропионит- рил) ****	140,22	178—179 (3 мм рт. ст.)	70	»
Карбоваксы (поли- этиленгликоли): 300, 400, 600, 1000, 1500, 1540, 2000, 4000, 6000, 20М, 30М, 40М	300—40 000	—	100—250	»
Полипропиленгли- коль (UCON-LB-550X)	~550	—	200	Общее приме- нение
Полифениловые эфи- ры (пента-, гекса-, гепта-, высшие)	446,50 (пента-) — 21 000	—	250—450	Высоки кипя- щие вещества
Полиэтиленгликоль- адипинат (Рео- плекс-400, ПЭГА)	~1600 (Рео- плекс)	—	190—270	Общее приме- нение

* Литература [10, 48, 60, 109, 248—258] к гл. II.

** Интервал существования жидкокристаллической (нематической) мезофазы

*** По литературным данным [255] давление насыщенного пара равно 10⁻³ ммПри 20 °C давление насыщенного пара соответственно равно 10⁻¹¹, 10⁻⁸ и 10⁻⁶ мм рт. ст.

**** По литературным данным [254] температуры плавления 28,2—28,7 °C. Для

ристини неподвижных фаз *

Рекомендуемые растворители	Вязкость м ² /с·10 ⁶	Плотность, г/см ³	Показатель преломления
Хлороформ	1,45 (137 °C)	1,065 (138 °C)	—
Метиленхлорид, гексан, то- луол, диэтиловый эфир	—	0,8374 (100 °C) (апвезон L)	—
Гексан, толуол, метилен- хлорид	—	—	1,609 (20 °C)
Гексан, диэтиловый эфир, петролейный эфир	28—36 (50 °C)	0,875—0,890 (20 °C)	—
Гексан, диэтиловый эфир, петролейный эфир	4,27 (30 °C)	0,771 (30 °C)	1,4329 (30 °C)
Ацетон	—	—	—
Метиленхлорид, ацетон	—	0,944 (20 °C)	1,4269 (20 °C)
То же	13,4 · 10 ⁻³ Па · с (40 °C)	1,111 (25 °C)	1,503 (20 °C)
Метиленхлорид, ацетон, хлороформ, метанол	—	—	—
Хлороформ, метанол	—	—	—
Метиленхлорид	—	1,1325 (150 °C) (пента-)	—
Хлороформ, метиленхлорид	—	—	—

136,9—167,5 °C.

у апвезона L — при 300 °C, у апвезона M — при 200 °C, у апвезона N — при 250 °C.

товарного продукта 17—21 °C.

Наименование	Молекулярный вес	Температура кипения, °C	Максимальная рабочая температура, °C	Анализируемые системы
Силиконы Полидиметилсилоксаны				
Масла: ПМС-100, ПМС-400, ВКЖ-94 ***** (СССР); DC-200, DC-500, OV-101 (США); Лукойл М (ЧССР)	~ 780 (ВКЖ-94) ~ 5000 (ПМС-100)	—	225—300 300—350 (OV-101) 150 (ВКЖ-94) 170 (Лукойл)	Общее применение Высококипящие вещества
Эластомеры: СКТ (СССР); SE-30 (США); E-301 (Англия); Лукопреп М-50 (ЧССР)	300 000—400 000	—	250—375	То же
Полиметилвинилсилоксановые каучуки: СКТВ (СССР), SE-31, SE-33 (США), Лукопреп G (ЧССР)	(3,5—6) · 10 ⁵ (лукопреп)	—	220—300	»
Поликарборанметилсилоксан (Дексил-300GC)	16 000—20 000	—	450—500	Высококипящие вещества
Полиметилфенилсилоксаны: ПФМС-2, ПФМС-4, ПФМС-6 (СССР); DC-701—705, DC-710, DC-550, OV-17 (США); MS-550 (Англия), Лукойл MF (ЧССР), SE-52 (США)	~ 1500 (ПФМС-2) ~ 2000 (ПФМС-4) ~ 1400 (ПФМС-6) ~ 1400 (DC-550)	—	180—350	»
Полинитрилоксаны: НПС-50, НПС-100 (СССР); XF-1125, XF-1150, XE-60, OV-225 (США)	1200—1300 (НПС)	—	200—275	Селективное разделение веществ различных классов

***** Полидиметилсилоксан.

Рекомендуемые растворители	Вязкость м ² /с · 10 ⁴	Плотность, г/см ³	Показатель преломления
Толуол, хлороформ, метилхлорид, диэтиловый эфир	95—105/20° (ПМС-100)	0,96—0,98 (20 °C) 0,968 (20 °C) (ПМС-100) 0,9489 (ВКЖ-94) (20 °C)	—
Толуол, хлороформ, метилхлорид	—	—	—
Толуол, хлороформ	—	—	—
Бензол, толуол, хлороформ	Бензол, толуол, хлороформ	—	—
Хлороформ, толуол, диэтиловый эфир	450—1000 (20 °C) (ПФМС-4)	0,99—1,15 (20 °C) 1,4046 (20 °C) (ПФМС-4)	—
Хлороформ, метилхлорид, ацетон	350—1340/20 °C (НПС)	1,05—1,09 (20 °C)	—

Наименование	Молекулярный вес	Температура кипения, °С	Максимальная рабочая температура, °С	Анализируемые системы
Полиорганогфторсил-оксаны: ФС-5, ФС-16, ФС-169, ФС-303 (СССР); OF-1, OV-210 (США) Лукойл Х, Лукойл Н (ЧССР)	980—1300 (ФС-16)	—	225—300 150 (ФС-16)	Селективное разделение веществ различных классов
Сквадан (2,6,10,15,19, 23-гексаметилтетраканолан)	422,83	375 (760 мм рт. ст.)	150—160	Углеводороды
Твины: 20,21 (полиоксидэтиленсорбитанмонолаурат); 40(—монопальмитат); 60,61(—моностеарат); 65(—тристеарат); 80(—моноолеат); 85(—триолеат)	—	—	80—180	Полярные вещества
Триэтиленгликольдибутират (ТЭГНМ)	290,34	170—180 (3—4 мм рт. ст.)	100	Углеводороды
1,2,3-трис(β-Цианэтокс)-пропан	251	—	160—180	Селективное разделение веществ различных классов
Эфиры себациловой кислоты: дибутиловый, диоктиловый	426,6 (ДОС)	210 (1 мм рт. ст.)	100—150	Общее применение
Эфиры фосфорной кислоты: трибутиловый, трикрезиловый	368,37 (ТКФ)	275—280 (20 мм рт. ст.)	100—120	Углеводороды, кислоты, галогенсодержащие соединения
Эфиры фталевой кислоты: дибутиловый, дидециловый, диизоамиловый, диноннловый, диоктиловый	278,36—446,68	340 (760 мм рт. ст.) —250 (5 мм рт. ст.)	100—150	Общее применение

Рекомендуемые растворители	Вязкость, м²/с · 10⁶	Плотность, г/см³	Показатель преломления
Хлороформ, ацетон, диэтиловый эфир	35—55/20° (ФС-16, ФС-169); 1000/20° (ФС-303)	1,08—1,3 (20 °С)	
Ацетон, метиленхлорид	—	0,80785 (20 °С)	1,4516 (20 °С)
Хлороформ, метиленхлорид	25— —45 · 10⁻³ Па · с (25 °С) (твин-20); 75— 175 · 10⁻³ Па · с (50 °С) (твин-60) 375—480 · 10⁻³ (25 °С) (твин-80)	—	
Ацетон	—	1,037—1,038 (20 °С)	1,44—1,49 (20 °С)
Ацетон, метиленхлорид	—	—	—
То же	~ 20 (20 °С)	0,913 (ДОС)	—
Ацетон, хлороформ	—	1,179 (25 °С) (ТКФ)	1,425; 1,555 (20 °С)
Метиленхлорид, ацетон, хлороформ	20—50 (20 °С)	0,96—1,05 (20 °С)	1,48—1,49 (20 °С)

ТАБЛИЦА 3. Константы полярности неподвижных фаз *

Наименование	x	y	z	i	s	u	r
Аппезон L	32	22	15	32	42	13	35
Дидецилфталат	136	255	213	320	235	201	126
Динодоцилфталат	84	173	137	248	155	133	83
Диноцилфталат	83	183	147	231	159	141	82
Карбовакс 1000	347	607	418	626	589	449	306
Карбовакс 20M	322	536	368	572	510	387	282
Полипропиленгликоль	118	271	158	243	206	177	96
UCON-20-LB-550X							
Пентафениловый эфир OS-124	176	227	224	306	283	177	169
Реофлекс 400	364	619	449	647	671	482	317
Силикон DC-550	81	124	124	189	145	87	81
Силикон DC-710	107	149	153	228	190	107	108
Силикон QF-1	144	233	355	463	305	203	136
Силикон SF-96	12	53	42	61	37	31	10
Силикон XE-60	204	381	340	493	367	289	203
Силикон SE-30	15	53	44	64	41	31	13
Силикон OV-17	119	158	162	243	202	112	119
1,2,3-трис(β-Цианэтокс)пропан	594	857	759	1031	917	680	509

* Литература [86] к гл. II.
Константы отвечают разности индексов удерживания при 120 °C на колонке с данной неподвижной фазой и скваланом соответственно бензола (x), бутанола (y), пентанола-2 (z), нитропропана (i), иридина (s), 2-метилпентанола-2 (u) и 1-подбутана (r).

ТАБЛИЦА 4. Характеристики сит *

Размер отверстий, мм	Номер сита по стандарту СССР	Номер сита по стандарту США, меш	Номер сита по Тейлеру, меш	Размер отверстий, мм	Номер сита по стандарту СССР	Номер сита по стандарту США, меш	Номер сита по Тейлеру, меш
2,00	—	10	9	0,200	0,2	—	—
1,68	—	12	10	0,180	0,18	—	—
1,41	—	14	12	0,177	—	80	80
1,25	1,25	—	—	0,160	0,16	—	—
1,19	—	16	14	0,149	—	100	100
1,00	1	18	16	0,125	0,125	120	115
0,84	—	20	20	0,105	—	140	150
0,80	0,8	—	—	0,100	0,1	—	—
0,71	—	25	24	0,090	0,09	—	—
0,70	0,7	—	—	0,088	—	170	170
0,63	0,63	—	—	0,080	0,08	—	—
0,59	—	30	28	0,074	—	200	200
0,50	0,5	35	32	0,071	0,071	—	—
0,42	—	40	35	0,063	0,063	—	—
0,40	0,4	—	—	0,062	—	230	250
0,36	—	45	42	0,056	0,056	—	—
0,355	0,355	—	—	0,053	—	270	270
0,315	0,315	—	—	0,050	0,05	—	—
0,297	—	50	48	0,045	0,045	—	—
0,250	0,25	60	60	0,044	—	325	325
0,210	—	70	65	0,037	—	400	400

* Литература [109] к гл. II и [7] к гл. VI.

ТАБЛИЦА 5. Основные свойства целита, хеасорба, хроматона * и хромосорба **

Свойства	Целит 546 (США)	Хеасорб (ЧССР)	Хроматон (ЧССР)	Хромосорб А	Хромосорб В	Хромосорб Г	Хромосорб Д	Хромосорб Е	Хромосорб 101	Хромосорб 102	Хромосорб 103
Химический состав в %:											
влага и потеря при прокаливании	89,6	93	93	90,6	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
SiO ₂	4,0	3,3	3,3	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4
Al ₂ O ₃	1,3	0,9	0,9	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Fe ₂ O ₃	0,2	0,15	0,15	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
TiO ₂	0,2	0,15	0,15	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
CaO	0,5	0,3	0,3	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
MgO	0,6	0,3	0,3	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Na ₂ O + K ₂ O	3,3	2,3	2,3	2,15	2,15	2,15	2,15	2,15	2,15	2,15	2,15
Истощенная плотность, г/см ³	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
Удельная поверхность:											
по Брунауэру, м ² /г	10	6,2-7,3	6,2-7,3	6,2-7,3	6,2-7,3	6,2-7,3	6,2-7,3	6,2-7,3	6,2-7,3	6,2-7,3	6,2-7,3
Объем пор, см ³ /г	1	1,4-2,4	1,4-2,4	1,4-2,4	1,4-2,4	1,4-2,4	1,4-2,4	1,4-2,4	1,4-2,4	1,4-2,4	1,4-2,4
Насыщенная плотность, г/см ³	—	0,6-0,7	0,6-0,7	0,6-0,7	0,6-0,7	0,6-0,7	0,6-0,7	0,6-0,7	0,6-0,7	0,6-0,7	0,6-0,7
Плотность набухания в колонке при вибрации, г/см ³	0,30	0,6-0,7	0,6-0,7	0,6-0,7	0,6-0,7	0,6-0,7	0,6-0,7	0,6-0,7	0,6-0,7	0,6-0,7	0,6-0,7
Плотность набухания в трубке внутренним диаметром 4 мм, г/м	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Литература [257] к гл. II.
** Данные фирмы Дюпон — Манвиль (США). Хромосорбы 101, 102 — полимеры дивинилбензолстирольного типа. Хромосорб 103 — спитый полистирол. Выпускается также хромосорб Г (перестройка телефон). Удельная поверхность 7,8 м²/г, насыщенная плотность 2,0 см³/г. Рекомендуемое применение полимерных хромосорбов:
Хромосорб 101 — анализ спиртов, жирных кислот, гликолей.
Хромосорб 102 — анализ легких газов и низкомолекулярных соединений.
Хромосорб 103 — анализ амидов, амидов, гидразидов.
Хромосорб 104 — анализ нитрилов, оксидов азота, аминов.
Хромосорб 105 — анализ газов, водных растворов.
Хромосорб 106 — анализ жидких жирных кислот и спиртов.
Хромосорб 107 — анализ различных классов соединений, в том числе водных растворов формальдегида.

ТАБЛИЦА 6. Характеристики твердых носителей, выпускаемых в СССР *

Наименование	Насынная плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г
Динохром Н	0,4—0,5	5—8
Динохром П	0,5—0,6	1—1,5
Полихром-1 (пористый тефлон)	0,7—0,8	3—4
Порохром-1	0,2—0,3	0,1—1,0
Сферохром-1	0,6	0,8—2,1
Сферохром-2	0,6	0,8—2,1
Сферохром-3	0,55	10—15

* Проспект «Реактивы и препараты для газовой и газо-жидкостной хроматографии». Реагм, 1972.

ТАБЛИЦА 7. Характеристики дифференциальных детекторов для газовой хроматографии *

Детекторы	Чувствительность S_g , мВ·мл/мг	Предельная чувствительность ($S_{мин}$ и $I_{мин}$)	Линейный динамический диапазон	Верхний предел линейности, %	Уровень флукутуаций Δ	Постоянная времени, с
Катарометр (концентрационный)	50—100, до 1000 (газ-носитель H_2)	10^{-3} — 10^{-6} мг/мл	10^4	15	(0,5% от пикалы регистратора)	0,1—0,25
Термохимический (промежуточный)	2000	10^{-4} — 10^{-6} мг/мл	—	10	—	1
Плотномер (концентрационный)	1000	10^{-4} — 10^{-5} мг/мл	—	—	—	1—2
Пламенный (поточный)	—	10^{-4} мг/с	—	20	—	1
Пламенно-ионизационный (поточный)	$2 \cdot 10^5$	10^{-2} — 10^{-12} мг/с	10^6 — 10^8	0,5	$3 \cdot 10^{-14}$ — $2 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Непосредственной ионизации (концентрационный)	—	10^{-4} — 10^{-6} мг/мл ($10^{-2}\%$)	10^4	—	10^{-12}	1—2
Аргонный (промежуточный)	10^5	$4 \cdot 10^{-8}$ мг/с (10^{-1} объемн. %)	—	0,5	10^{-11}	1—2
Аргонный микродетектор (поточный)	—	$4 \cdot 10^{-10}$ мг/с	$3 \cdot 10^5$	0,2	10^{-12}	$2 \cdot 10^{-3}$
Аргонный триодный (поточный)	—	$2 \cdot 10^{-11}$ мг/с	—	0,2	10^{-13}	$2 \cdot 10^{-3}$

* Литература [14, 19, 45, 46] к гл. III и [1] к гл. VII.

Продолжение табл. 7

Детекторы	Чувствительность S_g , мВ·мл/мг	Предельная чувствительность ($S_{мин}$ и $I_{мин}$)	Линейный динамический диапазон	Верхний предел линейности, %	Уровень флукутуаций Δ	Постоянная времени, с
Электрозахватный (поточный или промежуточный)	—	$3 \cdot 10^{-11}$ мг/с (10^{-11} объемн. % по CCl_4)	10	—	10^{-12}	1—5
Косвенной электронной подвижности (поточный или промежуточный)	—	10^{-6} мг/с (10^{-4} объемн. %)	$3 \cdot 10^2$	—	$3 \cdot 10^{-4}$	—
Непосредственной электронной подвижности (поточный)	—	10^{-8} мг/с (10^{-6} объемн. %)	$3 \cdot 10^3$	—	10^{-12}	—
Термоионный (поточный)	—	10^{-10} мг/с (паратрион)	10^3	—	10^{-11}	—
Пламенно-фотометрический	—	10^{-9} мг/с (CCl_4) $2,5 \cdot 10^{-8}\%$ (триэтилфосфит)	10^4	—	—	—

ТАБЛИЦА 8. Предельные значения чувствительности селективных детекторов (минимальный определяемый поток) * по отношению к соединениям различных типов

Тип соединения	Электропо-захватный, моль/с	Термоионный, г/с	Пламенно-фотометрический, г/с	Эмиссионный, г/с	Кулонометрический, г/с
—P	$1 \cdot 10^{-14}$	$8,3 \cdot 10^{-12}$ ($2 \cdot 10^{-13}$) **	$5 \cdot 10^{-12}$	$5,7 \cdot 10^{-12}$	—
—S	—	$1,1 \cdot 10^{-10}$	—	$3,7 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-13}$
—N	—	$2,5 \cdot 10^{-10}$	—	—	—
—Br	$8 \cdot 10^{-14}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	—	$1,3 \cdot 10^{-11}$	$6 \cdot 10^{-14}$
—Cl	$1 \cdot 10^{-11}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	—	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-13}$
—I	$2 \cdot 10^{-10}$	—	—	$7,0 \cdot 10^{-14}$	$6 \cdot 10^{-14}$

* Литература [47] к гл. III.

** Литература [45] к гл. III.

ТАБЛИЦА 9. Основные организации и зарубежные фирмы, занимающиеся разработкой и выпуском лабораторных газовых хроматографов

Страна	Организация (фирма)
СССР	Всесоюзный научно-исследовательский институт комплексной автоматизации в нефтяной и газовой промышленности (ВНИИКАНЕФТЕГАЗ, Москва) Выпускной завод газоанализаторов (г. Выру, ЭССР) Дзержинский филиал опытно-конструкторского бюро автоматики (ДФ ОКБА, г. Дзержинск, Горьковской обл.) Завод «Моснефтекип» (Москва) Специальное конструкторское бюро по автоматике в нефтепереработке и нефтехимии (СКБ АНН, Москва) Специальное конструкторское бюро АН ЭССР (Таллин) Специальное конструкторское бюро аналитического приборостроения АН СССР (СКБ АП, Ленинград) Специальное конструкторское бюро газовой хроматографии (СКБ ГХ, Москва) Специальное конструкторское бюро Института органической химии АН СССР (СКБ ИОХ, Москва) Специальное конструкторское бюро Института нефтехимического синтеза АН СССР (СКБ ИНХС, Москва) Народное предприятие «Laboratori Pristroje» (Прага) Perkin-Elmer Corp. (имеются филиалы в Англии, ФРГ, Швеции) Varian Associates, Inc. (имеются филиалы в Швейцарии и других странах)
ЧССР	Hewlett-Packard
США	Mine Safety Appliances (MSA) Packard Instrument Co. Bendix; Tracor Microtek Instrument Co.
Англия	Pye Unicam Ltd.
ФРГ	Shandon Southern Instruments, Ltd. Siemens A. G.
Нидерланды	Dr. Virus K. G.
Франция	Becker Delft N. V.
Италия	Jobin et Yvon
Япония	Carlo Erba Shimadzu Seisakusho, Ltd. Japan Electron Optics Lab. (JEOL) Yanagimoto Mfg. Co. Hitachi

ТАБЛИЦА 10. Относительные удерживаемые объемы газов на колонках с поранаксами * при температуре 25 °С

Соединения	Поранак Р	Поранак Q	Поранак R	Поранак S	Поранак Т
Азот	0,185	0,069	0,087	0,061	0,071
Аргон + кислород	0,185	0,073	0,087	0,061	0,071
Вода	2,50	1,67	11,6	5,2	22,0
Водород	—	0,050	0,071	0,041	0,053
Двуокись азота	0,197	0,080	0,098	0,073	0,086
Двуокись серы	8,55	6,92	—	—	—

* Литература [76] и гл. IV.

Продолжение табл. 10

Соединения	Поранак Р	Поранак Q	Поранак R	Поранак S	Поранак Т
Двуокись углерода	0,459	0,306	0,376	0,373	0,793
Метан	0,240	0,128	0,145	0,124	0,127
Окись азота	0,578	0,433	0,466	0,467	—
Окись углерода	0,190	0,078	0,095	0,070	0,075
Сероводород	2,03	1,61	2,29	2,38	3,61
Сероокись углерода	3,47	3,38	3,46	3,75	4,65
Цианистый водород	6,27	5,44	—	—	—
Этан	1,00	1,00	1,00	—	—

ТАБЛИЦА 11. Абсолютные удельные удерживаемые объемы углеводородов * на разных неподвижных фазах при различных температурах

Углеводороды	Силвадан		Твин-80		Реоилекс-400	
	80 °С	100 °С	80 °С	100 °С	80 °С	100 °С
n-Пентан	25,5	15,9	8,9	3,57	—	—
Пентан-1	—	—	10,4	4,5	—	—
Пентан-2	—	—	13,6	6,0	—	—
Циклопентан	—	—	22,4	9,2	—	—
Пентин-1	—	—	32,4	12,1	—	—
Пентин-2	—	—	45,4	15,0	—	—
n-Гексан	61,7	35,4	21,1	8,0	6,1	3,8
2-Метилпентан	46,9	29,4	—	—	—	—
3-Метилпентан	53,7	33,9	—	—	—	—
2,2-Диметилбутан	35,4	—	—	—	—	—
Гексен-1	—	—	26,5	9,6	—	—
цис-Гексен-2	—	—	31,6	11,7	—	—
транс-Гексен-2	—	—	29,3	10,6	—	—
цис-Гексен-3	—	—	27,2	10,0	—	—
транс-Гексен-3	—	—	26,7	9,7	—	—
Циклогексан	111,1	62,3	50,3	—	18,8	12,2
Метилциклопентан	—	—	35,5	13,8	—	—
Гексин-1	—	—	76,5	23,3	—	—
Гексин-2	—	—	97,1	29,1	—	—
Гексин-3	—	—	78,0	22,4	—	—
Бензол	90,1	52,5	—	—	63,2	42,2
n-Гептан	143	76,6	—	—	11,3	7,4
2-Метилгексан	107,8	61,4	—	—	—	—
3-Метилгексан	117,5	66,5	—	—	—	—
2,3-Диметилпентан	117,0	64,4	—	—	—	—
2,2,3-Триметилбутан	90,6	—	—	—	—	—
Гептен-1	—	—	59,5	18,8	—	—
цис-Гептен-2	—	—	71,0	23,0	—	—
транс-Гептен-2	—	—	72,4	21,3	—	—
цис-Гептен-3	—	—	61,1	19,4	—	—

* Литература [77, 78] и гл. IV.

Продолжение табл. 11

Углеводороды	Сквалан		Твин-80		Реолекс-400	
	80 °C	100 °C	86,5 °C	110 °C	80 °C	100 °C
транс-Гептен-3	—	—	60,6	18,7	—	—
Метилциклогексан	—	—	78,7	—	—	—
Этилциклопентан	—	—	85,1	27,4	—	—
Гептин-1	—	—	171,8	47,2	—	—
Гептин-2	—	—	220,5	55,1	—	—
Гептин-3	—	—	159,5	40,3	—	—
Толуол	223	119	—	—	118	77,5
n-Октан	330	164	—	30,9	21,4	13,5
2-Метилгептан	248,8	129,2	—	—	—	—
3-Метилгептан	263,3	137,2	—	—	—	—
2,3-Диметилгексан	243,6	126,5	—	—	—	—
2,5-Диметилгексан	185,3	—	—	—	—	—
2,2,4-Триметилпентан	137	73,5	—	—	10,2	6,4

ТАБЛИЦА 12. Линейные индексы удерживания углеводородов C₅—C₉ * при различных температурах

Углеводороды	Линейные индексы удерживания		
	49 °C	67 °C	86 °C
n-Пентан	5,000	5,000	5,000
2,2-Диметилбутан	5,258	5,275	5,280
Циклопентан	5,555	5,597	5,602
2,3-Диметилбутан	5,555	5,597	5,602
2-Метилпентан	5,602	5,597	5,602
3-Метилпентан	5,788	5,781	5,785
n-Гексан	6,000	6,000	6,000
2,2-Диметилпентан	6,176	6,178	6,194
Метилциклопентан	6,176	6,212	6,239
2,4-Диметилпентан	6,196	6,212	6,211
2,2,3-Триметилбутан	6,275	6,294	6,348
Бензол	6,246	6,294	6,348
3,3-Диметилпентан	6,450	6,492	6,532
Циклогексан	6,488	6,553	6,614
2-Метилгексан	6,541	6,553	6,572
2,3-Диметилпентан	6,600	6,632	6,632

* Литература [79] к гл. IV.
Логарифмические индексы удерживания углеводородов при этих же температурах на капиллярных колонках со скваланом, см. [5].

Продолжение табл. 12

Углеводороды	Линейные индексы удерживания		
	49 °C	67 °C	86 °C
1,1-Диметилциклопентан	6,600	6,675	6,713
3-Метилгексан	6,667	6,675	6,688
цис-1,3-Диметилциклопентан	6,727	6,782	6,827
3-Этилпентан	6,787	6,802	6,827
транс-1,3-Диметилциклопентан	6,787	6,839	6,884
транс-1,2-Диметилциклопентан	6,821	6,875	6,927
2,2,4-Триметилпентан	6,821	6,875	6,927
n-Гептан	7,000	7,000	7,000
2,2-Диметилгексан	7,124	7,137	7,146
цис-1,2-Диметилциклопентан	7,124	7,163	7,211
1,1,3-Триметилциклопентан	7,144	7,183	7,218
Метилциклогексан	7,161	7,208	7,260
2,2,3,3-Тетраметилбутан	7,161	7,208	7,260
2,5-Диметилгексан	7,185	7,208	7,218
2,4-Диметилгексан	7,215	7,233	7,260
Этилциклопентан	7,222	7,266	7,305
2,2,3-Триметилпентан	7,251	7,291	7,324
транс, цис-1,2,4-Триметилциклопентан	7,288	7,326	7,363
3,3-Диметилгексан	7,308	7,367	7,363
транс, транс-1,2,3-Триметилциклопентан	7,308	7,367	7,363
2,3,4-Триметилпентан	7,372	7,419	7,459
Толуол	7,346	7,390	7,431
транс, цис-1,2,3-Триметилциклопентан	7,346	7,390	7,431
2,3,3-Триметилпентан	7,474	7,521	7,586
1,1,2-Триметилциклопентан	7,501	7,572	7,621
2,3-Диметилгексан	7,474	7,499	7,522
2,3-Метилэтилпентан	7,481	7,521	7,556
2-Метилгептан	7,530	7,548	7,556
4-Метилгептан	7,552	7,572	7,586
3,4-Диметилгексан	7,587	7,634	7,646
3-Метилгептан	7,612	7,634	7,646
3-Этилгексан	7,612	7,634	7,646
3,3-Метилэтилпентан	7,638	7,674	7,728
цис, транс-1,2,4-Триметилциклопентан	7,638	7,702	7,755
цис, транс-1,2,3-Триметилциклопентан	7,679	7,745	7,802
2,2,5-Триметилгексан	7,679	7,702	7,728
цис-1,3-Диметилциклогексан	7,757	7,835	7,899
транс-1,4-Диметилциклогексан	7,757	7,835	7,899
1,1-Диметилциклогексан	7,798	7,860	7,906
цис-1,3-Метилэтилциклопентан	7,798	7,860	7,906
транс-1,3-Метилэтилциклопентан	7,842	7,909	7,954
2,2,4-Триметилгексан	7,842	7,860	7,906
транс-1,2-Метилэтилциклопентан	7,842	7,903	7,954
n-Октан	8,000	8,000	8,000

Т А В Л И Ц А 13. Логарифмические индексы удерживания ароматических углеводородов на разных неподвижных фазах при различных температурах

Углеводород	Сквадан	Полиэтилениглюколь-4000	
	92 °C	72 °C	82 °C
Бензол	650	977	985
Толуол	758	1073	1079
Этилбензол	847	1150	1160
o-Ксилол	883	1208	1217
m-Ксилол	863	1164	1172
p-Ксилол	861	1158	1167
n-Пропилбензол	935	1226	1236
Изопропилбензол	907	1194	1202
1-Метил-2-этилбензол	964	1276	1285
1-Метил-3-этилбензол	948	1240	1249
1-Метил-4-этилбензол	950	1239	1249
1,2,3-Триметилбензол	1011	1344	1357
1,2,4-Триметилбензол	986	1293	1302
1,3,5-Триметилбензол	986	1257	1265
n-Бутилбензол	1035	1319	1331
атор-Бутилбензол	989	1262	1270
Изобутилбензол	989	1253	1262
1-Метил-2-n-пропилбензол	1045	1342	1353
1-Метил-3-n-пропилбензол	1033	1311	1320
1-Метил-4-n-пропилбензол	1039	1312	1323
1-Метил-2-изопропилбензол	1015	1311	1320
1-Метил-3-изопропилбензол	1002	1278	1289
1-Метил-4-изопропилбензол	1010	1280	1290
1,2-Диэтилбензол	1039	1337	1349
1,3-Диэтилбензол	1028	1308	1319
1,4-Диэтилбензол	1039	1317	1328
1,2-Диметил-3-этилбензол	1087	1408	1420
1,2-Диметил-4-этилбензол	1070	1371	1382
1,3-Диметил-2-этилбензол	1071	1388	1399
1,3-Диметил-4-этилбензол	1066	1363	1374
1,3-Диметил-5-этилбензол	1048	1329	1339
1,4-Диметил-2-этилбензол	1080	1357	1368
1,2,3,4-Тетраметилбензол	1135	1473	1487
1,2,3,5-Тетраметилбензол	1111	1427	1440
1,2,4,5-Тетраметилбензол	1106	1418	1430
Индан	1014	1376	1389
1-Метилиндан	1063	1397	1412
2-Метилиндан	1058	1386	1398
5-Метилиндан	1119	1460	1475
4-Метилиндан	1126	1483	1497
Тетрагидронафталин	1137	1504	1519
Нафталин	1152	1642	1683

* Литература [80] к гл. IV.

Т А В Л И Ц А 14. Относительные удерживаемые объемы бициклических ароматических углеводородов на разных неподвижных фазах при различных температурах*

Углеводород	Липезон L		Силикон ПМС-41	Силикон ДС-530	Силиконо-вый эласто-мер E-301	m-Окс-фено-кофеино-бензол	m-Окс-фено-бензол (ней-тральный эфир)	Политилен-гликоль 2000	Политилен-гликоль 2000	ПЭГА	n, n'-Азоксифенол ** [85]
	156 °C	180 °C									
Нафталин (стандарт)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
1-Метилнафталин	1,55	4,77	1,44	1,83	—	1,71	1,68	1,60	1,60	1,00	1,00
2-Метилнафталин	1,44	1,60	0,77	1,86	1,86	1,51	1,50	1,47	1,41	1,00	1,00
1-Этилнафталин	2,05	2,43	1,67	2,55	2,28	2,47	2,24	2,08	1,94	1,00	1,00
2-Этилнафталин	2,01	2,38	1,60	2,55	2,03	2,47	2,10	2,27	1,84	1,00	1,00
1,3-Диметилнафталин	2,40	2,87	2,06	3,54	2,28	2,81	2,23	2,50	2,27	1,00	1,00
1,4-Диметилнафталин	2,59	3,20	1,77	3,00	2,03	2,84	2,23	2,72	2,62	1,00	1,00
1,5-Диметилнафталин	2,65	3,26	1,99	3,35	2,47	2,91	2,84	2,93	2,93	1,00	1,00
1,6-Диметилнафталин	2,40	2,92	1,77	3,00	2,03	2,58	2,51	2,62	2,50	1,00	1,00
1,7-Диметилнафталин	2,31	2,76	1,74	2,90	2,00	2,45	2,38	2,58	2,41	1,00	1,00
1,8-Диметилнафталин	3,12	3,89	—	—	—	3,50	2,78	3,84	3,42	1,00	1,00
2,3-Диметилнафталин	2,59	3,16	1,87	2,24	2,17	2,81	2,73	2,98	2,72	1,00	1,00
2,6-Диметилнафталин	2,22	2,63	1,65	2,70	1,95	2,28	2,23	2,30	2,23	1,00	1,00
2,7-Диметилнафталин	2,22	2,63	1,65	2,70	1,98	2,32	2,23	2,30	2,23	1,00	1,00
180 °C	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
170 °C	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
160 °C	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
150 °C	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
137 °C	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
130 °C	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
120 °C	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

* Литература к гл. IV.
** 120, 130 °C — твердое состояние; 137, 150, 160 °C — жидкокристаллическое состояние; 170, 180 °C — состояние изотропной жидкости.

ТАБЛИЦА 15. Логарифмические индексы удерживания алкилгалогенидов (стандартный гомологический ряд — *n*-алкилоидиды) на разных неподвижных фазах при температуре 100 °С *

Алкилгалогениды	Аппезон	Трикре- вилфосфат	Карбо- вакс 20М
1-Хлорбутан	199	199	149
1-Хлорпентан	300	301	255
1-Хлор-2-метилпентан	279	270	211,5
1-Хлор-3-метилпентан	269	256	190
2-Хлор-2-метилбутан	220	194	114
1-Хлоргексан	401	403	361
1-Хлор-2-метилгептан	373	358	309
2-Хлор-2-метилгептан	308	316	211,5
3-Хлор-2-метилгептан	351	329,5	270
3-Хлор-3-метилгептан	341	326	261
1-Хлор-3,3-диметилбутан	333	314	252
2-Хлор-2,3-диметилбутан	318	301	243
1-Хлорпентан	502	505	467
1-Бромбутан	295	298	295
1-Бромпентан	395	399	398
1-Бром-2-метилбутан	371	361	337
1-Бром-3-метилбутан	357	351	325
2-Бром-2-метилбутан	340	300	264
2-Бром-3-метилбутан	334	298	255
1-Бромгексан	495	500	500
1-Бром-2-метилгептан	459	452	430
1-Бром-4-метилгептан	458	458	445
2-Бром-2-метилгептан	—	385	342
2-Бром-4-метилгептан	438	381	389
3-Бром-3-метилгептан	431	421	389
2-Бром-2,3-диметилбутан	405	397	362
1-Бромгептан	594	601	603
1-Иодпентан	500	500	500
1-Иод-2-метилбутан	475	467	465
1-Иод-3-метилбутан	462	451	441,5
2-Иод-2-метилбутан	451	445	429
2-Иод-3-метилбутан	451	444	429
1-Иодгексан	600	600	600
1-Иод-2-метилпентан	559	556	554
1-Иод-3-метилпентан	568	561	563
1-Иод-4-метилпентан	564	559	565
2-Иод-2-метилпентан	545	538	517
2-Иод-3-метилпентан	548	541,5	523
2-Иод-4-метилпентан	545	537	517
3-Иод-2-метилпентан	541	536	517
3-Иод-3-метилпентан	547	542	527
1-Иод-3,3-диметилбутан	520	496	483,5

* Литература [86] к гл. IV.

ТАБЛИЦА 16. Логарифмические индексы удерживания сложных эфиров на разных неподвижных фазах при температуре 150 °С *

Эфиры	Силикон OV-1	Силикон OV-17	Силикон XE-60
Метилформиат	380	493	653
Этилформиат	487	605	766
Пропилформиат	592	711	851
Бутилформиат	703	811	966
Пентилформиат	812	905	1070
Гексилформиат	—	1013	1164
Октилформиат	—	1216	1365
Изопропилформиат	528	494	766
2-Метилпропилформиат	660	705	912
3-Метилбутилформиат	774	816	1026
Метилацетат	508	632	741
Этилацетат	571	697	816
Пропилацетат	683	795	918
Бутилацетат	787	895	1024
Пентилацетат	898	993	1118
Гексилацетат	—	1100	1219
Октилацетат	—	1313	1438
Изопропилацетат	625	716	844
2-Метилпропилацетат	854	857	966
3-Метилбутилацетат	—	952	1085
Метилпропионат	607	716	836
Этилпропионат	679	784	900
Пропилпропионат	787	890	1006
Бутилпропионат	891	981	1110
Пентилпропионат	998	1092	1210
Гексилпропионат	—	1184	1314
Октилпропионат	—	—	1524
Изопропилпропионат	717	832	941
2-Метилпропилпропионат	853	948	1060
3-Метилбутилпропионат	955	1043	1170
Метилбутират	714	811	930
Этилбутират	788	887	988
Пропилбутират	884	987	1090
Бутилбутират	980	1081	1188
Пентилбутират	1075	1181	1283
Гексилбутират	—	1281	1381
Октилбутират	—	1475	1576
Изопропилбутират	823	915	1026
2-Метилпропилбутират	937	1036	1131
3-Метилбутилбутират	1039	1140	1236
Метилизобутират	669	—	—
Этилизобутират	738	838	941
Пропилизобутират	836	926	1028
Бутилизобутират	933	1024	1141
Пентилизобутират	1032	1125	1244
Гексализобутират	—	1220	1341
Октилизобутират	—	1416	1541
Изопропилизобутират	785	850	952
2-Метилпропилизобутират	900	980	1090
3-Метилбутилизобутират	998	1080	1192
Метилпентаноат	814	915	1062
Этилпентаноат	879	978	1100

Продолжение табл. 16

Эфиры	Силикон OV-1	Силикон OV-17	Силикон XE-60
Пропилпентаноат	980	1080	1205
Бутилпентаноат	1074	1178	1304
Пентилпентаноат	1170	1270	1395
Гексилпентаноат	—	1360	1491
Октилпентаноат	—	—	1679
Изопропилпентаноат	921	1003	1118
2-Метилпропилпентаноат	1027	1138	1251
3-Метилбутилпентаноат	1134	1232	1344
Метил-3-метилбутират	764	880	982
Этил-3-метилбутират	840	926	1029
Пропил-3-метилбутират	937	1028	1126
Бутил-3-метилбутират	1030	1123	1225
Пентил-3-метилбутират	1125	1230	1320
Гексил-3-метилбутират	—	1320	1418
Октил-3-метилбутират	—	—	1616
Изопропил-3-метилбутират	883	943	1053
2-Метилпропил-3-метилбутират	994	1078	1179
3-Метилбутил-3-метилбутират	1088	1175	1276
Метилгексаноат	913	1024	1130
Этилгексаноат	980	1100	1171
Пропилгексаноат	1077	1196	1286
Бутилгексаноат	1170	1296	1382
Пентилгексаноат	1268	1391	1482
Гексилгексаноат	—	1472	1577
Октилгексаноат	—	—	1766
Изопропилгексаноат	1018	1123	1205
2-Метилпропилгексаноат	1131	1245	1339
3-Метилбутилгексаноат	1227	1342	1433
Метил-4-метилпентаноат	876	1000	1090
Этил-4-метилпентаноат	947	1051	1142
Пропил-4-метилпентаноат	1038	1152	1244
Бутил-4-метилпентаноат	1138	1246	1344
Пентил-4-метилпентаноат	1232	1350	1441
Гексил-4-метилпентаноат	—	1415	1540
Октил-4-метилпентаноат	—	—	1734
Изопропил-4-метилпентаноат	985	1082	1173
2-Метилпропил-4-метилпентаноат	1100	1210	1294
3-Метилбутил-4-метилпентаноат	1198	1308	1391

* Литература [87] к гл. IV.

ТАБЛИЦА 17. Логарифмические индексы удерживания жирных кислот на разных неподвижных фазах при различных температурах *

Кислота	Трикрезилфосфат		UCON LB-550X	
	110 °C	130 °C	125 °C	145 °C
Уксусная	1098	1091	1076	1068
Пропионовая	1201	1190	1174	1166
Изомасляная	1251	1239	1228	1221

Продолжение табл. 18

Кислота	Трикрезилфосфат		UCON LB-550X	
	110 °C	130 °C	125 °C	145 °C
Масляная	1299	1283	1268	1262
Триметилуксусная	1278	1264	1261	1255
2-Метилмасляная	1351	1337	1323	1316
n-Пентановая	1410	1396	1374	1368
2,2-Диметилмасляная	1399	1385	1381	1376
3,3-Диметилмасляная	1486	1474	1461	1445
2,3-Диметилмасляная	1433	1421	1410	1403
2-Этилмасляная	1448	1435	1428	1416
2-Метилпентановая	1456	1443	1431	1420
4-Метилпентановая	1480	1467	1452	1438
n-Гексановая	1516	1504	1495	1473

* Литература [89] к гл. IV.

ТАБЛИЦА 18. Относительные удерживаемые объемы алкилпиридинов на разных неподвижных фазах при различных температурах *

Сорбаты	Силикон SE-52			Реофлекс-400		
	140 °C	160 °C	180 °C	140 °C	160 °C	180 °C
Пиридин	0,19	0,22	—	0,09	0,12	—
α-Пиколин	0,28	0,34	—	0,10	0,12	—
β-Пиколин	0,40	0,45	—	0,16	0,19	—
γ-Пиколин	—	0,38	—	0,17	0,19	—
2-Этилпиридин	0,49	0,53	—	0,15	0,16	—
2-Изопропилпиридин	0,64	0,67	—	0,16	0,17	—
4-Этилпиридин	0,71	0,74	—	0,28	0,30	—
2-n-пропилпиридин	0,80	0,83	—	0,10	0,26	—
4-Изопропилпиридин	0,96	0,99	—	0,14	0,39	—
2-(2-Пиридил)бутан	0,99	1,02	—	0,10	0,26	—
n-Бутилциклогексан	1,000	1,000	0,709	0,053	0,067	0,073
4-n-пропилпиридин	1,14	1,19	—	0,17	0,45	—
2-Метил-2-(2-пиридил)бутан	1,45	1,39	—	0,12	0,29	—
2-Метил-3-(2-пиридил)бутан	1,50	1,44	—	0,13	0,33	—
3-(2-Пиридил)пентан	1,54	1,45	—	0,13	0,33	—
1-(4-Пиридил)-2-метилпропан	1,58	1,55	—	0,20	0,49	—
2-Метил-3-(2-пиридил)пентан	2,16	2,03	0,15	0,16	0,39	0,40
2-Метил-2-(4-пиридил)бутан	2,47	2,29	0,17	0,30	0,73	0,46
3-(4-Пиридил)пентан	2,50	2,40	0,18	0,29	0,71	0,73
2-Метил-2-(4-пиридил)бутан	2,62	2,45	0,19	0,32	0,78	0,84
транс-5-(4-Пиридил)-2-пентан	3,33	3,02	0,22	1,23	1,20	1,20
1-(4-Пиридил)пентан	3,37	3,12	0,22	1,000	1,000	1,000
Хинолин	3,39	3,12	0,24	2,47	2,36	2,30
цис-5-(4-Пиридил)-2-пентан	3,51	3,15	0,23	1,34	1,30	1,30
2-Метил-3-(4-пиридил)пентан	3,54	3,22	0,24	0,38	0,90	0,93
2,3-Диметил-3(2-пиридил) пентан	3,70	3,25	0,25	0,26	0,64	0,68
4-Метил-5-(4-Пиридил)-2-пентан	4,00	3,48	0,26	1,23	1,22	1,20
1-(4-Пиридил)-2-метилпентан	4,38	3,86	0,28	1,14	1,14	1,14

Сорбаты	Силикон SE-52			Реолекс-400		
	140 °C	160 °C	180 °C	140 °C	160 °C	180 °C
2-Метил-5-(4-пиридил)пентан	4,67	4,01	0,30	1,27	1,24	1,22
1-(4-пиридил)-3-метилпентан	5,07	4,33	0,31	1,36	1,33	1,32
2-Метил-5-(4-пиридил)-2-пентан	5,23	4,38	0,32	1,73	1,60	1,59
транс-1-(4-пиридил)-3-гексан	5,41	4,70	0,33	1,68	1,60	1,56
3-Метил-5-(4-пиридил)-2-пентан	5,50	4,62	0,34	1,91	1,77	1,73
1-(4-пиридил)гексан	5,68	4,82	0,35	1,60	1,48	1,46
транс-4-Метил-5-(4-пиридил)-2-гексан	5,89	5,07	0,35	1,47	1,41	1,40
цис-4-Метил-5-(4-пиридил)-2-гексан	5,89	5,07	0,35	1,64	1,56	1,56
транс-6-(4-пиридил)-2-гексан	5,92	5,04	0,35	1,96	1,84	1,78
цис-6-(4-пиридил)-2-гексан	5,94	5,05	0,35	2,09	1,95	1,86
транс-5-(4-пиридил)-2-гептан	5,97	5,59	0,37	1,69	1,58	1,52
3-(4-пиридил)гептан	6,27	5,41	0,38	1,41	1,33	1,32
2-(4-пиридил)-3-метилгептан	6,57	5,71	0,39	1,55	1,49	1,46
транс-6-(4-пиридил)-3-гептан	6,65	5,72	0,39	1,39	1,65	1,62
цис-5-(4-пиридил)-2-гептан	6,52	6,24	0,40	1,92	1,78	1,76
транс-6-(4-пиридил)-2-гептан	7,31	6,31	0,42	2,17	2,01	1,93
транс, транс-5-(4-пиридил)-нона-2,7-диен	—	—	0,73	—	—	3,10
5-(4-пиридил)нонан	—	8,28	0,77	—	—	2,21
транс, цис-5-(4-пиридил)-нона-2,7-диен	—	—	0,81	—	—	3,59
цис, цис-5-(4-пиридил)-нона-2,7-диен	—	—	0,85	—	—	4,06
1,2-Дифенилбутан	20,58	16,4	1,000	5,15	4,59	4,03
2,8-Диметил-5-(4-пиридил)нонан	—	—	1,14	—	—	2,72
4,6-Диметил-5-(4-пиридил)нонан	—	—	1,22	—	—	3,19
4-Метил-5-(4-пиридил)декан	—	—	1,36	—	—	3,44
2,8-Диметил-5-(4-пиридил)нона-2,7-диен	—	—	1,48	—	—	5,23
6-(4-пиридил)ундекан	—	—	1,62	—	—	4,13
5-(4-пиридил)-5-бутилнонан	—	—	—	—	—	—

* Литература [88] к гл. IV.

ТАБЛИЦА 19. Логарифмические индексы удерживания сернистых соединений на разных неподвижных фазах при различных температурах *

Сорбат	Сквалан		Полиэтиленгликоль-400		Дибутилфталат
	86 °C	120 °C	86 °C	120 °C	
n-Бутилмеркаптан	693,0	701,0	771,8	944,7	625,8
n-Пентилмеркаптан	722	729	890	1021	701
n-Гексилмеркаптан	752,0	756,8	1019,1	1096,6	775,7
Диметилсульфид	497	500	770	775	560
Диэтилсульфид	691,6	694,9	952,6	959,6	750,3
Дипропилсульфид	877,5	882,4	1134,8	1144,4	937,1
Дибутылсульфид	1064,4	1069,8	1316,9	1328,8	1124,0
Тиофен	632,2	643,6	1065,6	1088,2	758,7

Сорбат	Сквалан		Полиэтиленгликоль-400		Дибутилфталат
	86 °C	120 °C	86 °C	120 °C	
2-Метилтиофен	746,3	747,8	1140,2	1159,9	850,5
2-Этилтиофен	845	850	1220	1235	945
2-Пропилтиофен	955	960	1300	1310	1040
2,5-Диметилтиофен	840	845,1	1262,8	1267,9	938,3
Тиодиклопентан	771,8	775,0	659,9	—	874,4
2-Метилтиодиклопентан	850	—	830	—	942
2-Этилтиодиклопентан	930	934	995	—	1012
2-Пропилтиодиклопентан	1013,3	1017,0	1167,6	1208,4	1081,0
n-Бутилтиодиклопентан	1092,7	1098,0	1454,7	1486,8	1151,2
Циклогексилтиол	665,9	686,7	758,0	814,5	827,5
Тиофенол	933,4	942,1	1076,8	1103,4	922,4
n-Тиокрезол	959,9	1116,4	1454,7	1483,6	1008,0

* Литература [90] к гл. IV.

ТАБЛИЦА 20. Относительные удерживаемые объемы фосфорорганических соединений * на сквалане и реолекс 400

Сорбат	V _{отн}	Сорбат	V _{отн}
Сквалан		Реолекс 400	
Диметилфосфит	0,53	Трибутилфосфин	0,78
Ди-n-пропилфосфит	3,07	Бутилдипропилфосфинит	0,27
Диэтилфосфит	1,13	Трибутилфосфит	1,17
Диизопропилфосфит	1,32	Дибутылфосфиноксид	7,74
Ди-n-бутилфосфит	8,04	Дибутылдипропилфосфат	4,94
Диизобутилфосфит	6,00	Трибутилфосфат	5,99
		Бутилдипропилфосфинат	6,76
		Трибутилфосфиноксид	13,8

* Литература [91, 92] к гл. IV. Для сорбатов на сквалане (5% на целите-545): температура 106 °C, стандарт — нафталин. Для сорбатов на реолекс 400 (20% на хромсорбе W): температура 206 °C, стандарт — n-гексадекан.

ТАБЛИЦА 21. Методики удаления *

Исследуемая система	Удаляемые вещества	Удаляющий агент
Смеси углеводородов [38, 46, 47]	n-Парафины	Молекулярное сито
Технический этилен [48]	Олефины	Br ₂ **
Углеводородные газы [41]	Олефины	Раствор Ag ₂ SO ₄ в H ₂ SO ₄ на кизельгуре
Смесь парафинов и олефинов [39]	Олефины	H ₂ SO ₄

Исследуемая система	Удаляемые вещества	Удаляющий агент
Смесь углеводородов [42]	Олефины и ароматические углеводороды	H_2SO_4
Бензин [49]	Олефины	Перхлорат ртути
Смесь кислородсодержащих соединений [50—52]	Альдегиды, кетоны, сложные эфиры, спирты	95%-ная H_2SO_4
	То же	Тетрахлоратан ***
	Альдегиды	Аскарит
	То же	Гидросульфат натрия, хлорид ртути (II)
Эфирные масла [2]	Альдегиды и кетоны	2,4-Динитрофенилгидразин
	Спирты	Динитробензоилхлорид
	Кислоты	Щелочные металлы
	Кислоты	Полипропиленгликоль***
Смесь углеводородов и кислородсодержащих соединений [51]	Высшие спирты	Полиэфиры****
Смесь, содержащая высшие алифатические спирты [53]	Все соединения, кроме насыщенных углеводородов	H_2SO_4 , Na (металлический) *****
Смесь формальдегида, ацетальдегида, этилвинилового эфира, метилацетата, метанола, масляного альдегида, n-гептана, бутанола-2, гептана-3, пропилового альдегида и этилформата [54]	Непредельные соединения	Озон
	Альдегиды	Гидроксиламин или боргидрид натрия
	Эфиры	Едкий натр
	Альдегиды и ненасыщенные соединения	Перманганат калия

* Литература к гл. IV.

** Пропускание через колонку с углем, одна из секций которой пропитана бромом; концентрирование неолефиновых примесей.

*** Экстракция.

**** После ацетилирования спирты удерживаются на колонке с полиэфиром при 220 °C.

***** Здесь и далее — обработка в шприце перед анализом.

ТАБЛИЦА 22. Молярные поправочные коэффициенты K_m для легких газов и углеводородов $C_1—C_5$ при использовании различных газов-носителей (детектор — катарометр) *

Соединения	Водород, стандарт — n-бутан **		Гелий		Азот, стандарт — n-бутан [15]
	[13, 14]	[15]	стандарт — n-бутан [16, 17]	стандарт — бензол [46]	
Водород	—	—	58,6	—	—
Гелий	2,22	—	—	—	—
Азот	1,76	—	2,02	2,38	—

Соединения	Водород, стандарт — n-бутан **		Гелий		Азот, стандарт — n-бутан [15]
	[13, 14]	[15]	стандарт — n-бутан [16, 17]	стандарт — бензол [46]	
Кислород	1,95	—	2,12	2,50	—
Аргон	—	—	1,93	2,27	—
Сероводород	—	—	4,48	—	—
Оксид углерода	1,87	—	1,77	2,38	—
Двуокись углерода	1,55	—	2,02	2,08	—
Метан	2,03	2,27	2,36	—	—
Этан	1,44	1,45	1,66	—	5,3
Этилен	1,52	—	1,77	2,08	5,0
Ацетилен	1,73	2,08	—	—	—
Пропан	1,17	1,23	1,31	—	1,50
Пропен	1,24	1,37	1,35	1,59	1,43
Пропандиен	1,29	—	—	—	—
Циклопропан	1,22	—	—	—	—
Метилацетилен	1,26	—	—	—	—
n-Бутан	1,00 ***	1,00	1,00 ****	—	1,00
Изобутан	1,03	1,12	1,03	—	1,03
Бутен-1	1,03	1,14	1,05	1,23	0,91
Изобутен	1,04	1,02	1,03	1,22	0,91
транс-Бутен-2	1,02	—	1,00	1,18	0,83
цис-Бутен-2	1,02	—	0,98	1,15	0,83
Бутадиен-1,2	1,05	—	—	—	—
Бутадиен-1,3	1,09	—	1,06	1,25	—
Этилацетилен	1,07	—	—	—	—
n-Пентан	0,89	—	0,81	0,93—0,95	0,76
Изопентан	0,91	—	0,83	0,99	0,78
Неопентан	0,92	—	0,86	1,00	—
Пентен-1	0,91	—	0,86	0,97	0,76
транс-Пентен-2	0,91	—	0,81	—	0,76
цис-Пентен-2	0,91	—	0,86	0,98	0,76
2-Метилбутен-1	—	—	0,86	0,99	0,76
2-Метилбутен-2	—	—	0,88	0,96	0,76
3-Метилбутен-1	—	—	0,86	0,97	—
Циклопентан	—	—	0,88	1,03	—
транс-Пентадиен-1,3	—	—	—	1,03	—
цис-Пентадиен-1,3	—	—	—	1,02	—
Пентадиен-1,4	—	—	0,81	1,02	—
Изопрен	0,98	—	—	1,08	—
3-Метилбутадиен-1,3	—	—	—	1,00	—
Циклопентен	—	—	—	1,10	—
Циклопентадиен	—	—	—	1,20	—

* Литература к гл. V.

** Значения K_m относительно бензола [20, 45] метана — 2,44; этана — 1,72; пропана — 1,37; n-бутана — 1,15; n-пентана — 0,96.*** Значение K_m относительно бензола равно 1,00.**** Значение K_m относительно бензола равно 1,18.

ТАБЛИЦА 23. Молярные поправочные коэффициенты K_m относительно бензола для углеводородов при использовании различных детекторов и газов-носителей *

Углеводороды	Катарометр				Пламенно-ионизационный		Аргонный (25)
	Водород [20]	Гелий		Азот			
		[47]	[16, 21]	[46]	[22]	[23]	
Парафины							
n-Пентан	0,98	0,93	0,95	1,69	—	1,13	—
2,2-Диметилбутан	—	0,89	0,86	—	—	0,92	0,44
2,3-Диметилбутан	—	0,88	0,86	—	—	—	0,50
2-Метилпентан	—	0,83	0,83	—	—	—	0,53
3-Метилпентан	—	0,85	0,84	—	—	—	0,53
n-Гексан	0,81	0,81	0,81	1,41	1,04	0,95	0,97
2,2,3-Триметилбутан	—	0,82	0,77	—	—	—	0,82
2,2-Диметилпентан	—	0,76	0,75	—	—	—	0,40
2,3-Диметилпентан	—	0,78	0,74	—	—	—	0,40
2,4-Диметилпентан	—	0,78	0,77	—	—	—	0,44
3,3-Диметилпентан	—	0,81	—	—	—	—	—
3-Этилпентан	—	0,76	0,76	—	—	—	—
2-Метилгексан	—	0,74	0,74	—	—	—	0,44
3-Метилгексан	—	0,74	0,75	—	—	—	0,40
n-Гептан	0,74	0,72	0,70	0,89	0,81	0,82	0,85
2,2,3-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	0,30
2,2,4-Триметилпентан	—	0,70	—	—	—	0,69	0,35
2,3,3-Триметилпентан	—	0,76	—	—	—	—	0,29
2,3,4-Триметилпентан	—	0,74	—	—	—	—	—
2,2-Диметилгексан	—	0,69	—	—	—	—	—
2,3-Диметилгексан	—	0,70	—	—	—	—	—
2,4-Диметилгексан	—	0,69	—	—	—	—	0,35
2,5-Диметилгексан	—	0,69	—	—	—	—	0,34
3,3-Диметилгексан	—	0,71	—	—	—	—	—
3,4-Диметилгексан	—	0,71	—	—	—	—	—
3-Этилгексан	—	0,69	—	—	—	—	—
2-Метилгептан	—	0,66	—	—	—	—	0,34
3-Метилгептан	—	0,67	—	—	—	—	—
4-Метилгептан	—	0,68	—	—	—	—	—
n-Октан	0,66	0,65	0,63	—	0,65	—	0,76
2,2,3,3-Тетраметилпентан	—	—	—	—	—	—	0,31
2,2,3-Триметилгексан	—	—	—	—	—	—	0,32
2,2,4-Триметилгексан	—	—	—	—	—	—	0,32
2,2,5-Триметилгексан	—	—	—	—	—	—	0,32
2,3,3-Триметилгексан	—	—	—	—	—	—	0,32
2,3,5-Триметилгексан	—	—	—	—	—	—	0,33
n-Нонан	0,54	0,60	0,56	0,61	0,55	0,65	—
n-Декан	—	0,54	0,50	—	—	—	—
Циклопарафины							
Циклопентан	—	1,03	1,03	—	—	—	0,64
Метилциклопентан	—	0,88	0,87	—	—	—	0,63
1,1-Диметилциклопентан	—	0,83	0,81	—	—	—	0,52
транс-1,2-Диметилциклопентан	—	0,83	—	—	—	—	0,57
цис-1,2-Диметилциклопентан	—	0,83	—	—	—	—	0,51
транс-1,3-Диметилциклопентан	—	—	—	—	—	—	0,56

Продолжение табл. 23

Углеводороды	Катарометр				Пламенно-ионизационный		Аргонный [25]
	Водород [20]	Гелий		Азот			
		[47]	[16, 21]	[46]	[22]	[23]	
<i>цис</i> -1,3-Диметилциклопентан	—	0,79	—	—	—	—	0,56
Этилциклопентан	—	0,81	0,79	—	—	—	0,47
1,1,2-Триметилциклопентан	—	—	—	—	—	—	0,38
1,1,3-Триметилциклопентан	—	—	—	—	—	—	0,47
<i>транс</i> , <i>цис</i> -1,2,3-Триметилциклопентан	—	—	—	—	—	—	0,41
<i>транс</i> -1,2,4-Триметилциклопентан	—	—	0,73	—	—	—	0,43
<i>цис</i> , <i>транс</i> -1,2,4-Триметилциклопентан	—	—	0,70	—	—	—	0,40
Циклогексан	0,95	0,91	0,88	1,15	—	1,00	0,65
Метилциклогексан	—	0,84	0,83	—	0,85	0,91	0,51
1,1-Диметилциклогексан	—	0,79	—	—	—	—	—
<i>транс</i> -1,2-Диметилциклогексан	—	0,76	—	—	—	—	—
<i>цис</i> -1,2-Диметилциклогексан	—	0,76	—	—	—	—	—
<i>транс</i> -1,3-Диметилциклогексан	—	0,77	—	—	—	—	—
<i>цис</i> -1,3-Диметилциклогексан	—	0,75	—	—	—	—	—
<i>транс</i> -1,4-Диметилциклогексан	—	0,76	—	—	—	—	—
<i>цис</i> -1,4-Диметилциклогексан	—	0,74	—	—	—	—	—
Этилциклогексан	—	0,75	0,69	—	—	0,81	—
Циклооктан	—	0,77	—	—	—	—	—
Олефины							
3,3-Диметилбутен-1	—	0,92	—	—	—	—	—
2,3-Диметилбутен-2	—	0,86	—	—	—	—	—
2-Метилпентен-1	—	0,85	—	—	0,98	—	—
3-Метилпентен-1	—	0,88	—	—	—	—	—
4-Метилпентен-1	—	0,87	—	—	—	—	—
2-Метилпентен-2	—	0,85	—	—	—	—	—
<i>транс</i> -3-Метилпентен-2	—	0,88	—	—	—	—	—
<i>цис</i> -3-Метилпентен-2	—	0,88	—	—	—	—	—
<i>транс</i> -4-Метилпентен-2	—	0,85	—	—	—	—	—
<i>цис</i> -4-Метилпентен-2	—	0,88	—	—	—	—	—
2-Этилбутен-1	—	0,89	—	—	—	—	—
Гексен-1	—	0,84	—	—	—	—	—
<i>транс</i> -Гексен-2	—	0,83	—	—	—	—	—
<i>транс</i> -Гексен-3	—	0,83	—	—	—	—	—
<i>цис</i> -Гексен-3	—	0,83	—	—	—	—	—
2,3,3-Триметилбутен-1	—	0,83	—	—	—	—	—
2,4-Диметилпентен-1	—	0,78	—	—	—	—	—
4,4-Диметилпентен-1	—	0,80	—	—	—	—	—
<i>транс</i> -4,4-Диметилпентен-2	—	0,78	—	—	—	—	—
2-Метилгексен-1	—	0,75	—	—	—	—	—
3-Метилгексен-1	—	0,78	—	—	—	—	—
4-Метилгексен-1	—	0,78	—	—	—	—	—
2-Метилгексен-2	—	0,76	—	—	—	—	—
Гептен-1	—	0,75	—	—	—	—	—
<i>транс</i> -Гептен-2	—	0,77	—	—	—	—	—
Октен-1	—	0,68	—	—	—	—	—

Углеводороды	Катарометр				Пламенно-ионизационный		Аргонный [25]	
	Водород [20]	Гелий		Азот		[23]		[24]
		[47]	[16, 21]	[48]	[22]			
Циклоолефины								
1-Метилциклопентен	—	0,92	—	—	—	—	—	—
Циклогексен	—	0,95	—	—	—	—	—	—
4-Метилциклогексен	—	0,86	—	—	—	—	—	—
4-Винилциклогексен	—	0,79	—	—	—	—	—	—
Циклодиолефины								
Циклооктадиен-1,5	—	0,85	—	—	—	—	—	—
Дициклопентадиен	—	0,79	—	—	—	—	—	—
Терпены								
Камфен	—	—	—	—	0,70	—	—	—
α -Пинен	—	—	—	—	0,76	—	—	—
β -Пинен	—	—	—	—	0,77	—	—	—
Лимонен	—	—	—	—	0,67	—	—	—
Мирцен	—	—	—	—	0,68	—	—	—
Алкилбензолы								
Бензол	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Толуол	0,86	0,82	0,86	0,83	0,83	—	0,93	1,01
<i>n</i> -Ксилол	—	0,76	0,76	—	0,69	0,77	—	—
<i>m</i> -Ксилол	—	0,76	0,76	—	0,70	—	—	—
<i>o</i> -Ксилол	—	0,78	0,77	—	0,78	0,77	—	—
Этилбензол	—	0,77	0,77	—	0,69	0,77	0,91	—
Изопропилбензол	—	0,71	0,70	—	0,68	—	—	—
1,2,4-Триметилбензол	—	—	0,67	—	0,64	—	—	—
1,3,5-Триметилбензол	—	—	0,67	—	0,60	—	—	—
<i>n</i> -Пропилбензол	—	0,69	0,69	—	0,62	—	—	—
<i>трет</i> -Бутилбензол	—	0,66	—	—	0,57	—	—	—
Изобутилбензол	—	0,65	—	—	—	—	—	—
<i>втор</i> -Бутилбензол	—	0,65	0,63	—	0,55	—	—	—
1,2,3,5-Тетраметилбензол	—	—	—	—	0,56	—	—	—
1,2,4,5-Тетраметилбензол	—	—	—	—	0,55	—	—	—
1-Метил,4-изопропилбензол	—	0,68	—	—	0,56	—	—	—
<i>n</i> -Дизтилбензол	—	0,61	—	—	—	—	—	—
<i>m</i> -Дизтилбензол	—	0,64	—	—	—	—	—	—
<i>o</i> -Дизтилбензол	—	0,68	—	—	—	—	—	—
<i>n</i> -Бутилбензол	—	0,64	—	—	0,52	—	—	—
Стирол	—	0,79	—	—	—	—	—	—

ТАБЛИЦА 24. Молярные поправочные коэффициенты K_m относительно бензола для кислородсодержащих соединений при использовании различных газов-носителей (детектор — катарометр) *

Соединение	Гелий		Азот	
	[16, 46]	[14]	[22]	[45]
Вода	4,76	3,65	—	—
Спирты				
Метанол **	1,82	1,59	5,26	7,14
Этанол **	1,39	1,21	2,94	3,45
Пропанол-1	1,20	1,05	1,75	1,75
Пропанол-2	1,18	—	2,04	2,50
Метилпропанол-1	—	—	—	2,50
Метилпропанол-2	1,04	—	1,25	—
Пропен-2-ол-1	—	—	2,00	—
Бутанол-1	1,05	0,92	1,15	1,37
Бутанол-2	1,03	—	1,39	—
2-метилбутанол-3	0,94	—	—	—
Пентанол-1	0,94	0,83	0,88	0,98
Пентанол-2	0,92	—	—	—
Пентанол-3	0,92	—	—	—
Гексанол-1	0,85	0,74	0,73	—
Циклогексанол	—	—	1,09	—
Гептанол-1	0,78	0,68	0,60	—
Октанол-1	—	—	0,46	—
Нонанол-1	—	—	0,52	—
Деканол-1	—	—	0,40	—
Кетоны				
Пропанон	1,16	—	1,54	—
Бутанон	1,02	—	1,25	—
2-Метилбутанон-3	—	—	1,05	—
3,3-Диметилбутанон-2	0,85	—	0,91	—
Пентанон-2	—	—	1,03	—
Пентанон-3	0,91	—	1,02	—
4-Метилпентанон-2	—	—	0,86	—
2-Метилпентен-2-он-4	—	—	0,88	—
Гексанон-2	—	—	0,85	—
Гептанон-2	0,75	—	0,74	—
Метилгептанон	—	—	0,69	—
Октанон-2	0,68	—	0,62	—
Метилфенилкетон	—	—	0,69	—
Нонанон-2	—	—	0,55	—
Изофорон	—	—	0,74	—
Деканон	—	—	0,49	—
Ундеканон	—	—	0,44	—
Альдегиды				
Бутановый	—	—	1,51	—
Амидовый	—	—	1,16	—
Гексиловый	—	—	0,93	—
Гептиловый	—	—	0,78	—
Октиловый	—	—	0,66	—
Дециловый	—	—	0,53	—

* Литература к гл. V.

Продолжение табл. 24

Соединение	Гелий		Азот	
	[16, 46]	[14]	[22]	[45]
Простые эфиры				
Диэтиловый	0,91	—	1,22	—
Диизопропиловый	0,77	—	0,86	—
Ди- <i>n</i> -пропиловый	0,76	—	0,78	—
Метилабутиловый	—	—	0,98	—
Этилбутиловый	0,77	—	0,81	—
Пропилбутиловый	—	—	0,68	—
Ди- <i>n</i> -бутиловый	0,62	—	0,59	—
Диампловый	0,55	—	—	—
Фуран	—	—	1,30	—
Тетрагидрофуран	—	—	1,04	—
1,4-Диоксан	—	—	0,99	—
Тетрагидропиран	—	—	0,96	—
2-Метилфуран	—	—	1,02	—
2,5-Диметилфуран	—	—	0,83	—

Продолжение табл. 24

Соединение	Азот [22]	Соединение	Азот [22]
Сложные эфиры			
Метилформиат	1,43	Пальмитилацетат	0,21
Этилформиат	1,09	Метилметоксинацетат	0,82
<i>n</i> -Пропилформиат	0,88	Этилметоксинацетат	0,69
Изопропилформиат	0,94	Метилэтоксинацетат	0,68
Аллилформиат	0,95	2-Метоксипропилацетат	0,66
Изобутилформиат	0,77	Этилэтоксинацетат	0,59
<i>втор</i> -Бутилформиат	0,79	2-Этоксипропилацетат	0,57
<i>n</i> -Бутилформиат	0,74	Метилацетат	0,69
2-Хлорэтилформиат	0,72	Этилацетат	0,61
Метилацетат ***	1,02	Метилхлорацетат	0,71
Этилацетат ***	0,84	Этилхлорацетат	0,60
Изопропилацетат ***	0,75	<i>n</i> -Пропилхлорацетат	0,53
<i>n</i> -Пропилацетат ***	0,75	Метилпропионат	0,88
Аллилацетат	0,78	Этилпропионат	0,75
Бутилацетат ***	0,63	Аллилпропионат	0,68
<i>втор</i> -Бутилацетат	0,68	<i>n</i> -Пропилпропионат	0,64
<i>трет</i> -Бутилацетат	0,72	Изобутилпропионат	0,58
Ампилацетат ***	0,56	<i>n</i> -Бутилпропионат	0,58
<i>n</i> -Гексилацетат	0,50	<i>втор</i> -Бутилпропионат	0,60
<i>n</i> -Гептилацетат ***	0,42	Метил-1-хлорпропионат	0,66
<i>n</i> -Октилацетат	0,36	Метил-2-хлорпропионат	0,60
Децилацетат	0,31	Этил-1-хлорпропионат	0,59
Геранилацетат	0,33	Этил-2-хлорпропионат	0,52
Лаурилацетат	0,27	Метилпируват	0,99
Миристилацетат	0,23	Этилпируват	0,82
Стеридацетат	0,19	Метилкротонат	0,79
		Этилкротонат	0,67
		Изопропилкротонат	0,61

Продолжение табл. 24

Соединение	Азот [22]	Соединение	Азот [22]
<i>n</i> -Пропилкротонат	0,58	Диизопропоксиэтан	0,63
Метилизобутират	0,77	Ди- <i>n</i> -бутоксиметан	0,52
Этилзобутират	0,67	Диизобутоксиметан	0,55
Изопропилзобутират	0,61	Ди- <i>n</i> -пропоксипропан	0,51
<i>n</i> -Пропилзобутират	0,59	Диизопропоксипропан	0,56
<i>втор</i> -Бутилзобутират	0,58	Ди- <i>n</i> -бутоксипропан	0,47
Изобутилзобутират	0,55	Диизобутоксипропан	0,49
<i>n</i> -Бутилзобутират	0,54	Фенолы и их эфиры	
Метил- <i>n</i> -бутират	0,74	Фенол	1,16
Этил- <i>n</i> -бутират	0,65	<i>о</i> -Крезол	0,94
Аллил- <i>n</i> -бутират	0,60	<i>м</i> -Крезол	0,86
Изопропил- <i>n</i> -бутират	0,59	<i>п</i> -Крезол	0,87
<i>n</i> -Пропил- <i>n</i> -бутират	0,57	2-Этилфенол	0,73
<i>втор</i> -Бутил- <i>n</i> -бутират	0,54	4-Этилфенол	0,66
Изобутил- <i>n</i> -бутират	0,52	2,6-Диметилфенол	0,73
<i>n</i> -Бутил- <i>n</i> -бутират	0,51	2,3-Диметилфенол	0,72
Метил- <i>n</i> -валерат	0,63	2,4-Диметилфенол	0,68
Этил- <i>n</i> -валерат	0,56	2,5-Диметилфенол	0,69
Метил- <i>n</i> -гексоат	0,56	3,4-Диметилфенол	0,69
Метилгептоат	0,50	3,5-Диметилфенол	0,65
Метилдокоат	0,42	3-Метил-5-этилфенол	0,53
Метилнонат	0,36	2,4,5-Триметилфенол	0,60
Метилдекоат	0,32	2,3,5-Триметилфенол	0,60
Метиллаурат	0,28	2,4,6-Триметилфенол	0,60
Метилмиристат	0,25	<i>о</i> -Хлорфенол	0,67
Метилпальмитат	0,22	<i>м</i> -Хлорфенол	0,60
Метилстеарат	0,20	<i>п</i> -Хлорфенол	0,60
Метиларахидат	0,18	4-Хлор-2-метилфенол	0,56
Этилгликолат	1,04	Хлор-3-метилфенол	0,55
Метилактат	1,20	Анизол	0,84
Этилактат	0,93	Фенетол	0,66
Ацетали			
Диметоксипропан	1,28	<i>о</i> -Крезилметиловый эфир	0,75
Диэтоксиметан	0,94	<i>м</i> -Крезилметиловый эфир	0,67
Диметоксипропан	0,96	<i>п</i> -Крезилметиловый эфир	0,68
Диэтоксипропан	0,80	<i>о</i> -Крезилэтиловый эфир	0,62
Ди- <i>n</i> -пропоксиметан	0,88	<i>м</i> -Крезилэтиловый эфир	0,55
Диизопропиоксиметан	0,74	<i>п</i> -Крезилэтиловый эфир	0,54
Диметоксипропан	0,67	<i>о</i> -Хлоранизол	0,55
Ди- <i>n</i> -пропоксиэтан	0,59	<i>м</i> -Хлоранизол	0,49
		<i>п</i> -Хлоранизол	0,49

* Литература в гл. V.

** Газ-носитель водород для метанола—1,61; этанола—1,33.

*** Газ-носитель гелий [16, 46]: для метилацетата—1,01; этилацетата—0,91; изопропилацетата—0,83; бутилацетата—0,74; ампилацетата—0,68; *n*-гептилацетата—0,59.ТАБЛИЦА 25. Молярные поправочные коэффициенты K_m относительно бензола для соединений, содержащих галогены, азот и серу (детектор—катарометр, газ-носитель—азот) [22, 29]*

Соединения	K_m	Соединения	K_m
Галогеналкилы			
1-Хлорпропан	1,11	1-Хлорбутан	0,88
		2-Хлорбутан	0,97

Соединения	K_M	Соединения	K_M
1-Хлорпентан	0,73	Нитроэтан	1,16
1-Хлор-3-метилбутан	0,78	Нитропропан	0,93
2-Хлор-3-метилбутан	0,90		
1-Хлоргексан	0,62	Пиридины	
1-Хлоргептан	0,54	Пиридин	1,00
1-Бромпропан	0,76	2-Метилпиридин	0,79
2-Бромпропан	0,83	3-Метилпиридин	0,80
1-Бромбутан	0,62	4-Метилпиридин	0,79
2-Бромбутан	0,67	2-Этилпиридин	0,68
2-Бром-2-метилпропан	0,76	4-Этилпиридин	0,69
1-Бромпентан	0,54	2,5-Диметилпиридин	0,68
1-Бром-3-метилбутан	0,58	2,6-Диметилпиридин	0,69
2-Бромпентан	0,60	3,4-Диметилпиридин	0,76
1-Бромгексан	0,48	3,5-Диметилпиридин	0,69
Иодэтан	0,62	4-(<i>n</i> -Пропил)-пиридин	0,60
1-Иодпропан	0,54	2,4,6-Триметилпиридин	0,59
2-Иодпропан	0,58	Пиперидин	1,05
1-Иодбутан	0,47		
1-Иод-2-метилпропан	0,51	Меркаптаны	
2-Иодбутан	0,52	Этилмеркаптан	1,78
1-Иодпентан	0,42	Изопропилмеркаптан	1,64
1-Иодгексан	0,39	<i>n</i> -Пропилмеркаптан	1,52
		<i>трет</i> -Бутилмеркаптан	1,42
Галогенарилы		Изобутилмеркаптан	1,37
Хлорбензол	0,66	<i>втор</i> -Бутилмеркаптан	1,42
<i>о</i> -Хлортолуол	0,58	<i>n</i> -Бутилмеркаптан	1,47
<i>м</i> -Хлортолуол	0,52	<i>n</i> -Амилмеркаптан	1,51
<i>п</i> -Хлортолуол	0,52		
Фенилхлорметан	0,53	Сульфиды	
Бромбензол	0,51	Диметилсульфид	1,14
<i>о</i> -Бромтолуол	0,49	Метилэтилсульфид	0,99
<i>м</i> -Бромтолуол	0,44	Диэтилсульфид	0,83
<i>п</i> -Бромтолуол	0,43	Метил- <i>трет</i> -бутилсульфид	0,82
		Этилпропилсульфид	0,79
Нитросоединения		Этилпропилсульфид	0,91
Нитрометан	1,47	Тиофан	0,95

* Литература к гл. V.

ТАБЛИЦА 26. Значения коэффициента нормированных отклонений $t(P, f)$ (критерия Стьюдента) в зависимости от степени надежности P и степени свободы $f = n - 1$ [43] *

f	Значения t					
	$P=0,50$	$P=0,75$	$P=0,90$	$P=0,95$	$P=0,98$	$P=0,99$
1	1,00	2,41	6,31	12,7	31,82	63,7
2	0,816	1,60	2,92	4,30	6,97	9,92
3	0,765	1,42	2,35	3,18	4,54	5,84
4	0,741	1,34	2,13	2,78	3,75	4,60
5	0,727	1,30	2,01	2,57	3,37	4,03

f	Значения t					
	$P=0,50$	$P=0,75$	$P=0,90$	$P=0,95$	$P=0,98$	$P=0,99$
6	0,718	1,27	1,94	2,45	3,14	3,71
7	0,711	1,25	1,89	2,36	3,00	3,50
8	0,708	1,24	1,86	2,31	2,90	3,36
9	0,703	1,23	1,83	2,26	2,82	3,25
10	0,700	1,22	1,81	2,23	2,76	3,17
11	0,697	1,21	1,80	2,20	2,72	3,11
12	0,695	1,21	1,78	2,18	2,68	3,05
13	0,694	1,20	1,77	2,16	2,65	3,01
14	0,692	1,20	1,76	2,14	2,62	2,98
15	0,691	1,20	1,75	2,13	2,60	2,95
16	0,690	1,19	1,75	2,12	2,58	2,92
17	0,689	1,19	1,74	2,11	2,57	2,90
18	0,688	1,19	1,73	2,10	2,55	2,88
19	0,688	1,19	1,73	2,09	2,54	2,86
20	0,687	1,18	1,73	2,09	2,53	2,85
21	0,686	1,18	1,72	2,08	2,52	2,83
22	0,686	1,18	1,72	2,07	2,51	2,82
23	0,685	1,18	1,71	2,07	2,50	2,81
24	0,685	1,18	1,71	2,06	2,49	2,80
25	0,684	1,18	1,71	2,06	2,49	2,79
26	0,684	1,18	1,71	2,06	2,48	2,78
27	0,684	1,18	1,71	2,05	2,47	2,77
28	0,683	1,17	1,70	2,05	2,47	2,76
29	0,683	1,17	1,70	2,05	2,46	2,76
30	0,683	1,17	1,70	2,04	2,46	2,75
40	0,681	1,17	1,68	2,02	2,42	2,70
60	0,679	1,16	1,67	2,00	2,39	2,66
120	0,677	1,16	1,66	1,98	2,36	2,62
∞	0,674	1,15	1,64	1,96	2,33	2,58

* Литература к гл. V.

ТАБЛИЦА 27. Условия разделения газов *

Разделяемые газы	Размеры колонки	Сорбент	Рабочая температура колонки, °C	Газ-носитель	Расход газа-носителя, мл/мин	Примечания
H_2, O_2, N_2, CH_4 [36]	5 м × 4,6 мм	Сито 5А, активированное при 350 °C	100	He	25	-

Разделяемые газы	Размеры колонки	Сорбент	Рабочая температура колонки, °C	Газ-носитель	Расход газа-носителя, мл/мин	Примечания
He, H ₂ [164, 165]	4 м × 4 мм; 2,25 м × 4 мм	Сито 5А	0—50, 65	Ar	50	Продукты радиоактивного распада бериллия
He, H ₂ [166]	2,4 м	Уголь	—78	CO ₂	—	Природный газ
O ₂ , N ₂ , CO, CO ₂ [167]	2 м × 6 мм	Силикагель активированный	—78 при выходе CO ₂ + 25	H ₂	45	В смеси с NO и N ₂ O
CO, CO ₂ [38]	0,3 м	Силикагель	40	H ₂	40	
O ₂ , N ₂ [26]	15 м × 4 мм	33,5% силиконового масла DC-200 на хромсорбенте W	30	He	44	В смеси с соединениями хлора и фтора
O ₂ , N ₂ [39]	6 м × 4 мм	Уголь СКТ	20	He	40	
H ₂ , CH ₄ [168]	2,2 м × 4,7 мм	Уголь	30	N ₂	50	Рудничный газ
Ar, O ₂ [29]	10 м	Сито 5А, активированное при 400 °C	—	H ₂ , He	—	
H ₂ , Ar, O ₂ , CH ₄ , CO [30]	0,3 м	Сито 5А	Комнатная, при отделении O ₂ и Ar —80	He, Ar	—	Детектор электронной подвижности
Ar, O ₂ , N ₂ [34]	4,8 м × 4 мм	Порапак Q	—78	He	90	
Ar, O ₂ , N ₂ [169]	1,5 м	Графитированная термическая сажа	—145	He	20	
He, Ne [32]	3 м	Уголь	—196	H ₂	—	
He, Ne [35]	—	Сито 5А	—78	Ar	53	При 22 °C разделение неполное
O ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO, CO ₂ [170]	0,75 м 2 м	Гексаметилфосфамид Сито 13Х	—	He	83	Последовательное соединение колонок

Разделяемые газы	Размеры колонки	Сорбент	Рабочая температура колонки, °C	Газ-носитель	Расход газа-носителя, мл/мин	Примечания
O ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO, CO ₂ [171]	2 м 2 м	Силикагель Сито 5А	50	He	—	Составная колонка с переключением секций
He, H ₂ , O ₂ , N ₂ , Kr, CO, Xe [172]	1,2 м × 5 мм	Сито 5А	100	He	65	Обратная продувка первой секции с удалением CO ₂
H ₂ , O ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO, CO ₂ [38]	0,6 м	Сито 5А	Программирование от комнатной до 140 °C	He	—	Детектор ионизационный
H ₂ , O ₂ , N ₂ , Kr, CO, Xe [173]	1,2 м	Сито 5А	—	He	—	Шахтный газ; детектор непосредственной ионизации
H ₂ , O ₂ , N ₂ , CO ₂ [164]	—	Силикагель, Сито 5А	—	He	—	
H ₂ , O ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO [174]	—	Сито 5А	—	He	—	Газы в металлах
H ₂ , O ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO [41]	1 м × 3—4 мм	Сито 5А или 13Х	22	Ne (чистота 99,99%)	50	Ионизационный детектор
Ar, N ₂ [42]	2 м	Сито 5А	40	Ar (высокой чистоты)	100	Примесь азота в аргоне
O ₂ , N ₂ , NO, CO [34]	2,4 м × 6 мм	Сито 13Х	25	He	—	
O ₂ , N ₂ , CO ₂ , N ₂ O	0,45 м	Уголь	40	He	115	
O ₂ + N ₂ , NO, CO ₂ , N ₂ O [34]	3,6 м × 4 мм	Порапак Q	27	He	50	
O ₂ , CO ₂ , COS, H ₂ S, CS ₂ , SO ₂ [34]	0,3 м	Силикагель	100	He	40	
O ₂ + N ₂ , PH ₃ [34]	4 м × 6 мм	30% аппезона L на кирпиче	—	He	25	

ТАБЛИЦА 28. Условия разделения фосфорсодержащих соединений *

Анализируемые соединения	Размеры колонки, мм; материал	Твердый носитель (зернистый, мм)	Неподвижная жидкость (степень пропитки, вес. %)	Детектор	Газ-носитель и его скорость, мл/мин	Температура, °С	Объем пробы, мл
Циклические и цепные фосфаны [175]	1 сталь	Кизельгур	Силиконовое масло	—	—	60	—
Фосфонитрилхлоридбромиды [176]	2×6 сталь	Стерхамол (0,47—0,33)	Полдиметилсилоксан Gi 7100	Катарометр	Водород	205	—
328 PCl_3 , $POCl_3$ [177]	1×6 сталь	ИНЗ-600 (0,30—0,177)	ВКЖ-94, ПОМС-2, DC-701, ФС-169, динонлфталат, дибутилфталат, вазелиновое масло [20]	»	Гелий [50]	50	1—2
PCl_3 , $POCl_3$, $PSCl_3$ [127]	2,46×7 стекло	Флуоропак 80 (0,84—0,177)	KelF—90 [10] Ди-н-бутилфталат [15]	»	Гелий [64]	103 72	0,01
PCl_3 , $POCl_3$, $PSCl_3$ [178]	стекло	Хромосорб W	Силиконовая смазка	»	Гелий [87]	60—250	0,005
Циклические фосфонитрилхлориды [178]	1 стекло	Колумпак (0,177—0,149)	Смесь 3% силиконовой смазки с 0,15% карбовакса 20М	»	Гелий [50]	30—230	0,02
Фосфонитрилфториды [179]	—	Целит (0,25—0,177)	Силиконовый эластомер E-301	»		175	
Циклические фосфонитрилфториды [180]	сталь	Целит 545	SE-30 [30]	»	Азот [25]	205	
Диметилфосфит, диэтилфосфит [127]	0,86×0,8	Флуоропак-80 (0,84—0,177)	Ди-н-бутилфталат [14]	»	Гелий [64]	107	0,01
Диалкилфосфиты (6 соединений) [181]		Целит (0,177—0,149)	Анизон, сквадан [5]	Аргоновый	Аргон [30]	100	
Арилфосфины и фосфиноксиды (8 соединений) [182]	1,8×0,6	Хромосорб W (0,177—0,149)	Диметилсиликоновый каучук	»	Аргон [39]	243—348	
329 Триалкилфосфины и продукты их окисления (фосфонаты, фосфинаты, фосфиты, фосфаты) 8 соединений [183]	1,8	Хромосорб W (0,25—0,177)	Силиконовая смазка, реоплекс 400 [20]	Катарометр	Гелий [60]	200, 206	
Циклогексилфосфины и продукты их окисления (7 соединений) [183]	1,8	Хромосорб W (0,25—0,177)	Силиконовая смазка [20]	»	Гелий [79]	240	
Триметилфосфат, триаллилфосфат, триметилфосфонилпропионат, тетраметилфосфонилсукцинат, триэтилфосфит [178]	2,5	Хромосорб W	SE-30, диэтиленгликольадипат [20], [10]	»	Гелий [40]	90—250	0,05

Анализируемые соединения	Размеры колонки, мм; материал	Твердый носитель (зернение, мм)	Неподвижная жидкость (степень пропитки, вес. %)	Детектор	Газ-носитель и его скорость, мл/мин	Температура, °C	Объем пробы, мл
Фосфины, окиси фосфинов, фосфаты, триалкилфосфиты, фосфонаты и др. (28 соединений) [129]	1,2; 1,5 1,8; 2,4	Хромосорб W (0,25—0,149) Хромосорб G (0,25—0,177) Флуоропак	SE-30 (20, 10, 5) апиезон L [20] апиезон K [10] силиконовая резина силикон-30 [5]	Пламенно-ионизационный	Азот + водород (30+30)	132—300	10 ⁻⁴ —10 ⁻³
Трибутилфосфат [184]	2×6	Диопорт S	Апиезон L	Катарометр	Гелий [50]	80—270	0,0005—0,003
Трибутилфосфат, триметилфосфат, монометил-ди-н-бутилфосфат, диметилмоно-н-бутилфосфат, трипропилфосфат, диметилмоно-н-октилфосфат, метилди-н-октилфосфат [185]	0,9×6	Огнеупорный кирпич (0,177—0,149) Целит (0,177—0,149)	Силиконовое масло DC-200, Силикон E-301 [20]	Катарометр	Гелий [28—41]	188, 197 204	0,001—0,01
Триэтилфосфат, трифенилфосфат, трис-(н-фталил)-фосфат [186]	0,6	Целит-545	Апиезон K			283	
Триалкилфосфиты [187]	2×4	Хромосорб W	Полиэтиленгликоль-адипинат, апиезон [20]		Гелий [50]	160	0,005
о,о-Диметил-2,2-дихлорвинилфосфат [188]	2	Целит 545 (0,388—0,25)	Силиконовое масло DC-550 [20]		Гелий [75]	165	—

Анализируемые соединения	Размеры колонки, мм; материал	Твердый носитель (зернение, мм)	Неподвижная жидкость (степень пропитки, вес. %)	Детектор	Газ-носитель и его скорость, мл/мин	Температура, °C	Объем пробы, мл
о,о-Диалкил-о-(4-нитрофенил)тиофосфаты (11 соединений) [189]	0,8×3,5	Хромосорб W (0,25—0,177)	Апиезон L [5]	Пламенно-ионизационный	Азот	170—185	—
о,о-Диметил-, о,о-диэтил- и (о-метил-о-этил)(2-этилмеркаптоэтил)-дитиофосфаты [190]	0,8×3,5	Хромосорб W	Силикон E-301 [5]	То же	Азот	140	—
Метилпаратион, этилпаратион, параоксон [191]	1,5×3 стекло	Хромосорб G Хромосорб W (0,25×0,177)	GF-1 [5]	Электронно-захватный	Азот [30]	185, 200	—
Тимет, дисистон, метилпаратион, малатион, этнон [192]	1,5×3 стекло	Аэропак 30 (0,21—0,177)	Силиконовая смазка DC-200 [5]	Фосфорный	Азот [40]	200	—

ТАВЛ И Ц А 30. Условия определения микрограммез с предварительным удалением основного компонента *

Примесь	Основной компонент	Метод удаления	Длина колонки, м	Сорбент	Температура, °C		Газ-носитель	Размер пробы	Детектор	Чувствительность, %
					концентрация	пробы				
Альдегиды C ₁ -C ₄ , углеводороды C ₁ -C ₄ [55]	Всё легкое масло	Вымораживание, экстрагирование из пробы при 60 °C	2	Смесь силиконового масла с 8,6'-дипиридиловым эфиром	-192	20	Азот	10 г	Пламенно-ионизационный	10 ⁻⁷
Бензол и хлорбензолы [56]	Воздух	Сорбция примесей на силикагеле АСМ	1,2	Силиконовое масло на кирпиче	-	100-150	Воздух	-	Катарометр	-
Водород, кислород; азот, окись углерода, метан [56]	Этилен	Сорбция пробы на колонке длиной 0,3 м с активированным углем, АГ-2, АГ-3; обратная продувка этилена	2,4	Алюмосиликат	-	20	Аргон	20-100 мл	То же	5·10 ⁻³
Водород, кислород, метан, окись углерода [57]	Двуокись углерода	Вымораживание основного компонента	-	Сита 5А и 13Х	-196	50	Аргон, гелий	-	*	10 ⁻⁴
Гексен, гептен [57]	Гептен, н-октан	Концентрирование примесей путем жидкостной хроматографии	-	Окись алюминия, модифицированная нитратом серебра Бензидолом	-	75	Азот	100 г	Плотномер	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁴
Двуокись углерода, углеводороды до C ₄ [58]	Жидкий кислород	Вымораживание примесей	-	Эфир и силиконовое масло на колонке	-183	Комнатная	-	-	Катарометр	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁴
Тетрагидрокарбаны (C ₁ , C ₂ , C ₃ , C ₄) [56]	Воздух	Концентрирование примесей в этиловом или амловом спирте	0,4	Трикрепидофосфат, динонилкирилический фталат на уголь	-	40-130	Воздух	0,1 мл	То же	80-100 мг/м ³
Углерод [59]	Сталь	Сожжение в токе кислорода	0,6	-	-	100	Аргон	0,01-2 г	Аргон-ионизационный	-

* Литература к гл. VII.

ТАБЛИЦА 31. Условия определения микропримесей при использовании термического обогащения *

Примеси	Основной компонент	Длина колонки, м	Сорбент	Температура, °C		Газ-носитель	Объем пробы, л	Детектор	Чувствительность, %
				сорбции пробы	анализа				
Алкилбензолы C_6-C_8 [61]	Воздух, кислород	—	Аппезон К на везенском кирпиче	—182	150	—	10		10^{-8}
Ацетилен [60]	Этилен	—	Полиэтиленгликоль на хромосорбе	—196	25	Гелий	40	Катарометр	10^{-4}
		4	Диметилсульфолан						
Ацетилен [41]	Кислород, воздух	1	Оксид алюминия, сито 5А	Теплодинамический метод		Воздух	До 20	Термохимический	$5 \cdot 10^{-7}$
Ацетилен [61]	Воздух	—	Оксид алюминия	Теплодинамический метод		—	0,18	Пламенно-ионизационный	10^{-6}
Кислород, азот [61]	Водород	—	Сито 13Х (обогащительная колонка) Сито 5А (разделительная колонка)	—196	25	—	20	Катарометр	$5 \cdot 10^{-8}$
Неон, кислород, азот [61]	Гелий	—	То же	—196	25	—	15	То же	$2 \cdot 10^{-8}$

Метан, этан, двуокись углерода, этилен, углеводороды C_3 [60]	Водород	2	Силикагель	—80	50	Гелий	20	Катарометр	$5 \cdot 10^{-5}$ — 10^{-5}
Нафталин и метилнафталин [62]	Коксовый газ	1	—	50	160	»	5—10	»	0,2—3 мг/м ³
Оксид углерода, водород, углеводороды C_1-C_4 [63]	Этилен	5 1	Оксид алюминия Дибутилфталат на диатомите	Комнатная	130 (первая секция) комнатная (вторая)	Воздух	0,02	Термохимический	$5 \cdot 10^{-3}$
Сероуглерод [64]	Оксид углерода	0,4 (обогащительная) 0,25 (разделительная)	Силикагель 20% диметилсульфолана на стерхамоле	Комнатная	200 (первая секция) комнатная (вторая)	Азот	5	Катарометр	$2 \cdot 10^{-5}$
Углеводороды C_2-C_5 [65]	Жидкий воздух	7,6	Диметилсульфолан на шамоте С-22	—196	0	Гелий	До 10	»	До 10^{-6}
Этиловый спирт, диметиловый эфир [66]	Триэтоксисилан, метилхлорид	—	—	—70 —70	70 70	Водород Гелий	— —	» »	$5 \cdot 10^{-3}$ $5 \cdot 10^{-3}$

* Литература к гл. VII.

ТАБЛИЦА 32. Примеры препаративного разделения веществ *

Разделяемая смесь	Размеры колонки, мм	Сорбент	Рабочая температура колонки, °C	Расход газа-носителя, мл/мин	Объем пробы, мл
Альдегид и вода (очистка альдегида) [64]	3×9,5	Полиэтиленгликоль	Программирование от 80 до 200	—	2
Бензол, толуол, о-ксилол (получение 99,7%-ного о-ксилола) [65]	Четыре колонки по 4×16	30% бензилдифенила	102	204	8
n-Бутиловый спирт и примеси (очистка n-бутилового спирта) [66]	1,8×31	25% ди-n-децилфталата на целите	115	—	—
Диастереоизомеры 2,3-бутандиола и 2,3-диацетоксибутана [72]	4,8×20	25% ПЭГА на сферохроме-1	130	1500	1
Изомеры гексана [67]	9×13	Силиконовое масло на шамоте С-22	100	100	0,2
Метиленциклогексаны [68]	1,8×16	4-Метил-4-нитрогексаметрил на кирпиче	100	500	2,5
Метилацетилен сырой (выделение метилацетилена и пропандиена) [69]	4×38	25% ацетонилфталата на стерхамоле	22	833	100 (газ)
Муравьиная кислота и вода (очистка кислоты) [70]	0,9×12	27% динонилфталата на целите	56	—	0,4
Пентан-амиленовая фракция	3×50	25% дибутилфталата на кирпиче	Комнатная	845	20
Технический бутилпропионат (очистка) [71]	3,6×18	30% силиконовой смазки на хромосорбе	100	800	2
Фторуглеродороды (разность температур кипения 1 °C) [73]	4,8×30	33% динонилфталата на целите или силиконовом каучуке	78	100	10—70 г
Фторциклогексаны, фторбензол [74]	4,8×75	33% динонилфталата на кизельгуре	70—110	—	12—70 г
Этилнитрат, вода, спирты (очистка этилнитрата) [75]	4 мм	Дибутилфталат на целите	57	30	0,3
Этилбензол, m-, n-, o-ксилолы	4,8×18	10% смеси бентона-245 и вазелинового масла (42:58) на кирпиче	82—85	—	0,1—0,5

* Литература к гл. VIII.

ТАБЛИЦА 33. Характеристики промышленных хроматографов *

Конструкторская организация, фирма, марка прибора, модель	Максимальная рабочая температура колонки, °C	Детектор	Форма колонки	Максимальное число колонок	Агрегатное состояние пробы	Число анализируемых потоков
СССР						
СКБ АНН, модели ХП-499	80	Катарометр	U-образная	3	Газ	—
ХПА-3-150	120	»	То же	1	Жидкость	—
ДФ ОКБА, модель РХ-5	100	Катарометр, пламенно-ионизационный	»	2	»	—
ФРГ						
Siemens, модель Р-320	320	Катарометр, пламенно-ионизационный	U-образная	2	Газ, жидкость	До 12
США						
Perkin-Elmer, модель 184 СЕС, модели 26-202, 26-212, 26-222 MSA, модель 550	100 150—200 250	Катарометр » »	U-образная Спиральная »	2 2 3	Газ » Газ, жидкость	— До 8
модель 550РТ	Программирование до 400	»	»	2	То же	—
Beckman, модели D	225	»	»	3	»	1—10
E	125	»	»	2	»	1—10
Англия						
Pye Unicam, модель 404	200	Катарометр, плотномер, пламенно-ионизационный	Спиральная	3—6	Газ, жидкость	6
Италия						
Carlo Erba, модель Fractomatic	150	Катарометр, пламенно-ионизационный	Спиральная	3	Газ, жидкость	6
Япония						
Shimadzu, модель Process Chromatograph	200	Катарометр, пламенно-ионизационный	Спиральная	5	Газ, жидкость	8

* Литература [12] к гл. IX. В 1972—73 гг. промышленные хроматографы выпускали 24 зарубежные фирмы.

ТАБЛИЦА 34. Фактор градиента давления

P_1/P_0	j	P_1/P_0	j	P_1/P_0	j
1	1	1,895	0,669	2,921	0,472
1,013	0,994	1,921	0,683	2,947	0,469
1,026	0,987	1,947	0,656	2,974	0,465
1,039	0,981	1,974	0,649	3,000	0,462
1,053	0,974	2,000	0,643	3,026	0,458
1,066	0,968	1,026	0,636	3,053	0,455
1,079	0,962	2,053	0,630	3,079	0,451
1,092	0,956	2,078	0,624	3,105	0,448
1,105	0,949	2,105	0,618	3,132	0,445
1,118	0,943	2,131	0,612	3,158	0,441
1,132	0,937	2,158	0,606	3,184	0,438
1,157	0,925	2,184	0,601	3,211	0,435
1,184	0,913	2,211	0,595	3,237	0,433
1,211	0,902	2,237	0,589	3,263	0,429
1,236	0,891	2,263	0,584	3,289	0,426
1,263	0,879	2,289	0,579	3,316	0,423
1,289	0,869	2,316	0,573	3,342	0,419
1,316	0,858	2,342	0,568	3,368	0,417
1,342	0,848	2,368	0,563	3,395	0,414
1,368	0,838	2,395	0,558	3,421	0,41
1,395	0,828	2,421	0,553	3,447	0,405
1,421	0,818	2,447	0,548	3,474	0,406
1,447	0,808	2,474	0,543	3,500	0,403
1,473	0,799	2,500	0,538	3,526	0,400
1,500	0,789	2,526	0,534	3,553	0,398
1,526	0,779	2,553	0,529	3,579	0,395
1,553	0,771	2,579	0,525	3,605	0,392
1,579	0,763	2,605	0,520	3,632	0,389
1,605	0,754	2,632	0,516	3,658	0,387
1,632	0,746	2,658	0,512	3,684	0,384
1,658	0,737	2,684	0,507	3,711	0,382
1,684	0,729	2,711	0,503	3,737	0,378
1,710	0,722	2,737	0,499	3,789	0,375
1,736	0,714	2,763	0,495	3,816	0,373
1,763	0,706	2,789	0,491	3,842	0,371
1,789	0,698	2,816	0,487	3,868	0,368
1,816	0,691	2,842	0,483	3,895	0,366
1,842	0,684	2,816	0,479	3,921	0,364
1,868	0,677	2,895	0,476	3,947	0,362

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абсорбат 19
Абсорбент 19
Абсорбция 19
Автоматизация
каталитического крекинга 301
производственных процессов
287—304
установок алкилирования 301
Адсорбат 19
Адсорбент (ы) 19, 26, 27, 114—124
взаимодействие с разделяемым
веществом 115
модифицированный 121—124
природа 116
твердый 21
Адсорбция 19
изобара 21
изотерма 20
кинетика 21, 24
скорость 20, 21
теплота 21
Азот как газ-носитель 67
Азотометр 15
Азотсодержащие соединения
анализ 202, 241
мольные поправочные коэффи-
циенты 353
Активированный уголь как адсор-
бент 116
Активные центры 20
Алкилгалогениды, логарифмиче-
ские индексы удерживания
340
Алкилпиридины, относительные
удерживаемые объемы 343
Алкилсвинцев, определений в бен-
зине 245
Альдегиды
анализ 238
отделение от кетопов 238

Алюминия окись как адсорбент 118
Амины, анализ 241
Аммиак, выделение из смеси дву-
окиси углерода и водой 302
Анализ хроматографический
азотсодержащих соединений
241
альдегидов и кетонов 238
аминов 241
бензинов 233
больших проб 258—260
воды 236, 237
воздуха 259
воспроизводимость 224
газов 198, 228—231, 237, 263,
300, 301
галогенсодержащих соединений
243—244
декалинов 273
кислородсодержащих соедине-
ний 236—240
кислот 239
количественный, относительная
погрешность 206
на колонках с последовательно
меняющейся селективностью
193—195
нафталинов C_{10} — C_{12} 235
нефти по фракциям 231
нитрилов 241
окислов азота 241
окислов углерода 231
ошибка 61—64
парафинов 238
перекисей 240
продолжительность заданная 70
— минимальная 70
продуктов производства окиси
этилена 301
— серы 301

промышленных потоков 300—304
пропан-пропиленовой фракции нефти 92
пропилен 300
серусодержащих соединений 242, 243
сигаретного дыма 235
смеси сложной 186—205, 230
— трехкомпонентной 302
смоли каменноугольной 236
— пиролиза 198, 297
с переключением колонок 195, 196
спиртов 237
стероидов 240
точность 224
углеводородов 200, 231—236, 297
— ароматических 234—236
— в жидком кислороде 302
фенолов 239
фосфорсодержащих соединений 244
хлоридов 246
элементного состава 201
этилена 300

Антуана уравнение 139
Аппаратура 34, 160—185
Аргон как газ-носитель 68
Аттенуатор 178
Ацетилен, микропримеси 262, 263

Байера фактор селективности 83
Бензины
анализ 233
содержание алкилсвинца 245
Бентоны как адсорбенты 123

Вакантохроматография 30, 137, 138, 305, 313
Вальдена уравнение 24
Вода
анализ 236
выделение из смеси с двуокисью углерода и аммиаком 302

Водород
генерирование 182
изотопы и изомеры 229
как газ-носитель 67
растворение в палладии 22
Водородная связь 115
Воздух
анализ 260
как газ-носитель 67
Время удерживания 47, 51, 72, 88
Высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ) 44, 47, 55, 73, 98
влияние сжимаемости газа-носителя 74
зависимость от времени удерживания 69

— от вязкости неподвижной фазы 98
— от скорости потока 68
— от сорбируемости 98
Вытеснительный метод 27, 29, 275
Выходной кривой метод 32, 35

Гагена — Пуазейля закон 71
Газ (ы) 34
абсорбция 22
адсорбция 20
коксовых печей анализ 303
легкие
— анализ 228—231
— мольные поправочные коэффициенты 346
пиролиза анализ 263
растворенные в стали 230
углеводородные, анализ 265
условия разделения 355

Газ-носитель 33, 34, 66—78, 292
давление 75
природа 66
расход, измерение и регулирование 180
сжимаемость 71
скорость 34, 39, 69, 70
Газовый объем 52
Галогенсодержащие соединения
анализ 243, 244
мольные поправочные коэффициенты 353
Гаусса распределение 45
Гелий
как газ-носитель 68
отделение от неона 230
Генератор водорода 182
Генри
коэффициент, влияние на размытие полос 20, 96
— истинный 39
— общий 38, 305
— частный 39
уравнение 20

Дальтона закон 23
Датчик 288
Декалным, анализ 275
Делитель
напряжения 178
потока 161
Дериватография 104
Десорбция 19
скорость 20
Детектирование, методы 35
Детекторы 164—178, 280, 290
аргоновый 175
высокочувствительные 259, 260
дифференциальные 35, 166
— катарометр 35, 169
— концентрационные 166

— перегрузка 214
— потоковые 166
— характеристики 332
инерционность 167
интегральный 35, 165
— автотометр 165
ионизационный 35, 175
катарометр, см. Катарометр
кулонометрический 201
линейный динамический диапазон 168
микроаргоновый 176
микрокулонометрический 244
микропламенный 35
непосредственной ионизации 175
пламенно-ионизационный 35, 173, 201
пламенно-эмиссионный 261
пламенный 35, 173
плотномер 35, 172
поперечного сечения ионизации 175
постоянная времени 167
селективные 36, 164
— чувствительность 333
термоионный 174, 201
термохимический 35, 171
универсальный 164
— чувствительность 167, 239
электронной подвижности 177
электропозахватный 176, 200
эмиссионный 177

Джеймса метод определения ненасыщенности жирных кислот 190
Диахром 108
Дифференциальная хроматография 137
Диффузия
в газовой фазе 17, 35
в жидкой фазе 96
вихревая 43
в непродуваемые газовые полости 43
внешняя 21
внутренняя 21, 24, 95
в порах 21
динамическая 42
— эффективный коэффициент 42
кнудсеновская 21
коэффициент, см. Коэффициент диффузии
фольмеровская 21
Дозаторы 34, 160—163
комбинированный 278
ручные 160
с движущимся штоком 162
шприц 160, 162

Жидкость неподвижная 34, 78—105

влияние природы на размытие полос 96
вязкость 99
количество 99
летучесть 104
методы нанесения 102—104
природа 80
растворители 103
селективность 83
— влияние на качество разделения 85
требования 80

Изобара адсорбции 21
Изотерма адсорбции 20
сорбции 312, 313
Индекс удерживания 147, 187, 310
линейные 91, 148, 310, 336
логарифмические 338, 340, 341, 342, 344

Инкременты
связей 223
структурных групп 227
Интегратор 179, 213
механические 179
электрохимические 179
электроны 179

Калибровочные смеси 256, 257
Катарометр 35, 169
чувствительность 169
ячейка 170

Кислородсодержащие соединения
анализ 236, 240
мольные поправочные коэффициенты 351

Кислоты
анализ 239
жирные
— логарифмические индексы удерживания 342
— метод определения насыщенности 190
мольные поправочные 346—354
неоднородности насадки 44
нормированных отклонений 354
Клапейрова уравнения 133
Колонка хроматографическая 35, 163, 164
вращающаяся кольцевая 276
ВЭТТ, см. Высота, эквивалентная теоретической тарелке
загрузка допустимая 133
заполнение в кипящем слое 274
капиллярная 31, 35, 127, 310
малого диаметра, методы усовершенствования 128
материал 124
набивка 34
насадочная 31, 35, 127
параметры 35, 124—131

препаративная 269
 — производительность 269—277
 промежуточная 129
 профиль сечения 274
 размеры 127
 режим работы 209
 со смешанной фазой 87
 со смешанным сорбентом 87
 составная 87
 — форма 131, 163
 эффективность 60, 74, 75
 Конверсионный аппарат 171
 Константа комплекса образования 24, 311, 312
 Коэффициенты
 активности, определение 306, 308
 быстрогодействия 66, 143
 виртуальные 308, 314, 315
 Генри, см. Генри коэффициент
 диффузии 23, 24, 27, 318
 — в газовой фазе 42
 — зависимость от температуры 27, 143
 — эффективный 41, 43
 извилистости 44
 калибровочный 219
 кинетический (сорбции) 21, 41
 молярные поправочные 346—354
 неоднородности насадки 44
 нормированных отклонений 354
 поправочные, абсолютные 219—225
 — к площадям пиков 221, 224
 — молярные 221
 — относительные 219
 — стандартного вещества 220
 распределения 11, 24, 306, 313
 селективности 72
 — колонки 59
 Критерий равномерности 65
 Критерии разделения 57—66
 Ленгмюра
 изотерма 20
 теория 20
 Легучесть неподвижной фазы 269
 Ловушка охлаждаемая 182
 Макроскопических постоянных метод 37
 Манометр 180
 Масс-спектрометрия 200
 Материальный баланс
 метод 37
 уравнение 38, 45
 Металлы, определение 246
 Метилацетилен, анализ 262—264
 Метод моментов 48, 49
 Методики удаления 345
 Микропримеси 253—267
 ацетилен 262, 263
 в сложных смесях 262
 метилацетилен 262—264
 определение 144, 254—256
 — высокочувствительным детектором 259
 — методом неизомерического разделения 261
 — — обогащения пробы 255
 пропадиена 262—264
 тяжелые 255
 условия определения 261—363
 этана в этилене 254
 этилацетилен 262, 263
 Мочевина, контроль синтеза 302
 Молекулярный вес, определение 317
 Нафталины, анализ 235
 Неидеальность газовых смесей 313—315
 Неон, отделение от гелия 230
 Неподвижные фазы 34
 константы полярности 330
 основные характеристики 324—329
 селективность 323
 Нефть, анализ и разделение 233
 Нитрилы, анализ 241
 Осциллографическая регистрация 179
 Пар водяной 68
 Парафины, анализ 238
 Перекиси, анализ 240
 Пик хроматографический 49
 высота 50, 213
 определяющий параметр 212—215
 основание 50
 площадь 212
 размытие 49
 — асимметричное 49
 — симметричное 49
 тил 49
 форма 209
 фронт 49
 Пиролитическая ячейка 182
 Плотномер 35, 172
 Поверхность удельная 319
 Погрешность
 аналитическая 61, 64
 относительная 211
 Полимеры пористые 120
 Полоса хроматографическая 49, 51, 73, 74
 исправленная 74
 Полярность условная хроматографическая 93—95
 Порапаки 334
 Порохром 108
 Потенциометры самопишущие 178
 Препаративное разделение веществ, примеры 365

Примеси
 доля 64
 концентрирование 182, 255, 258
 определение (методы)
 — динамический 257
 — диффузионно-динамический 258
 — сорбционный 260
 — термохимический 260
 — химический 260
 — экспоненциального разбавления 257
 удаление 119, 197
 Проба
 большая, анализ 258
 обогащение 255
 подготовка 292
 размер и ввод в колонку 131—138, 209
 Продувка
 обратная 265, 293
 полуобратная 294, 295
 Пропадиен, микропримеси 262—264
 Пропилен, анализ 300
 Пропитки, степень 34, 114
 Проявительный метод 27
 Работа раздвижения 22
 Разделение
 альдегидов и кетонов 238
 аминов 241
 бензинов 233
 больших проб 258
 бутан-бутиленовой фракции 291
 газов пиролиза 263
 гелия, неона 230
 двухкомпонентной смеси, схема 21
 декалинов 275
 кислорода, аргона 230
 кислот 239
 критерии 57—66
 многокомпонентной смеси 65
 нафталинов C_{10} — C_{12} 235
 неизомерического 261
 нитрилов 241
 окислов углерода 231
 перекисей 240
 препаративное 282—284
 противоточная схема 275
 сигаретного дыма 235
 смолы каменноугольной 236
 спиртов 238
 степень 59, 60, 74
 углеводородных газов 198
 углеводородов 197, 199, 231—236
 — ароматических 234
 — C_4 — C_5 231
 фенолов 239
 хлоридов 246
 четкость 57

Распределение
 концентраций 44, 47, 48
 — частиц при продольном смещении 25, 26
 Распределительная хроматография 30, 44
 Расходомер мыльно-пленочный 180, 181
 Рауля закон 23
 Регистратор
 вторичный 291
 инерционность 178
 Регистрация
 (осциллографическая) 179
 сигнала 212
 система 178—180, 290
 Редуктор 180
 Реометр жидкостный 180
 Ротаметр 180
 Сажа графитированная 117
 Селективность
 колонки, коэффициент 59, 72
 неподвижных фаз 323
 Сера, анализ 301
 Сернистые соединения, логарифмические индексы удерживания 344
 Серосодержащие соединения
 анализ 242
 молярные поправочные коэффициенты 353
 Силикагель как адсорбент 117, 118
 Силы взаимодействия
 дисперсионные 22
 индукционные 22
 ориентационные 22
 специфические 22
 Сита, характеристики 330
 Скоростей теория 37
 Слой метод 32
 Смеси, разделение, см. Разделение
 Смола, анализ 236
 Соли неорганические 120
 Сорбат 11
 Сорбент 86
 оптимальное соотношение 89
 привитый 124
 состав, графическое определение 89
 Сорбционные свойства растворителя 24
 Сорбция 19
 время релаксации 40
 — характеристическое 40
 константа скорости 21
 Спирт
 анализ 238
 разделение 238
 Стекла пористые 119

Стеночный эффект 42
 Степень
 пропитки 34, 114
 разделения 59, 60, 74
 улавливания компонента 279
 Стокса — Эйнштейна закон 24
 Стохастическая теория 37, 39
 Ступень, высота 50
 Стьюдента критерий 354
 Сферохром 108
 Счетчик радиоактивности 182

 Твердый носитель 34, 105—114
 взаимодействие с полярным веществом 110
 деактивация 110—112
 модифицирование 109
 природа 107
 размер зерен 112, 113
 характеристики 332
 Температура 138—152
 компонента характеристическая 30
 оптимальная 143
 программирование 143, 144, 164
 удерживания, методы определения 144—147
 эффективная 144
 Теоретическая тарелка 37, 47
 ВЭТТ, см. Величина, эквивалентная теоретической тарелке
 число 55
 эффективный объем 46
 Теория
 скоростей 37
 стохастическая 37, 39
 тарелок 37
 хроматография 36
 — идеальной 36
 — линейной 36
 — неидеальной 36
 — нелинейной 36
 Теплодинамический метод 30, 151, 262
 Теплота
 испарения, определение 308, 317
 сорбции 308
 Термической десорбции метод 29
 Термометр
 дилатометрический 164
 контактный 164
 сопротивления 164
 Термостат 163
 воздушный 163
 жидкостной 163
 Трудноразделяемые пары 229
 Углеводороды, анализ 199, 231—236, 291, 302

абсолютный удельный удерживаемый объем 335
 ароматические
 — логарифмические индексы удерживания 338
 — относительные удерживаемые объемы 339
 линейные индексы удерживания 336
 мольные поправочные коэффициенты 346—350
 Углерода
 двуокись как газ-носитель 68, 279
 — анализ в смеси с амипаком и водой 201
 окислы, разделение 231
 Удерживаемый объем 39, 46, 52, 72
 исправленный 52, 72
 мольный 53
 относительные 54, 334, 339, 343, 345
 — зависимость от температуры кипения компонентов 83
 приведенный 52
 удельный 53, 55, 89
 — абсолютный 53, 335
 — эффективный 53, 89
 Удерживание 54
 индекс 187
 мольное 54
 характеристики 54, 187
 Улавливание компонента 279
 Усилители 178
 Фаза
 газовая 34
 жидкая 34
 неподвижная, см. Жидкость неподвижная стандартная 104
 Фактор
 градиента давления 72, 367
 удерживания функциональной группы 85
 Фенолы, анализ 239
 Фика закон первый 25
 Фосфорорганические соединения, относительные удерживаемые объемы 345
 Фосфорсодержащие соединения, условия разделения 358
 Хезасорб 331
 Хемосорбция 19
 Хлориды, анализ 246
 приборы 181—184
 разделение, влияние различных факторов 57—152
 Хроматография (определение) 19
 адсорбционная 30, 306
 аналитическая 32
 без газа-носителя 30

газо-адсорбционная 31—33
 газовая 31
 — аппаратура 160—185
 — достоинства 32
 — на модифицированном сорбенте 31
 — препаративная 260
 — реакционная 33
 — физико-химические применения 305—320
 газо-жидкостная 31, 33, 39
 гель-хроматография 30
 градиентная 30
 дифференциальная 137
 жидкостная 31, 33, 306
 жидкостно-адсорбционная 31
 жидкостно-жидкостная 31
 идеальная 36
 изотермическая 29, 138
 ионообменная 30
 капиллярная 31
 колоночная 31
 линейная 36
 неаналитическая 32, 305, 319
 неидеальная 36, 40
 нелинейная 36, 48
 неравновесная 40
 Хроматограмма 49
 в элюате 207, 208
 дифференциальная 35
 запись 179
 идеальная регистрируемая 208
 интегральная 35
 методы расчета 215—219
 на слое 207
 нулевая линия 49
 Хроматографический(ие)
 пик 207—209
 приборы 181—184
 разделение, влияние различных факторов 57—152
 нестационарная 152
 обращенная 246
 осадочная 30
 пиролитическая 199, 200
 плоскостная 31
 — на бумаге 31
 — тонкослойная 31
 препаративная 32
 промышленная 32
 распределительная 30, 44
 с программированием температуры 29
 ступенчатая 137

теории 36—49
 хроматермографическая 150, 255
 Хроматографы 34, 181—184, 334
 аргоновый 181
 лабораторные 181
 «Мегахром» 280
 «Пай» 184
 «Перкин Элмер» 181
 препаративные 280—282
 промышленные 288—292, 366
 PGK-3 282
 «Фрактоматик» 300
 ХЛМ — 8МД 183
 «Хром-4» 183
 «Цвет» 280
 «Цвет 100» 182
 «Эталон» 282
 Хромато-масс-спектрометрия 33
 Хроматон 331
 Хромосорб 331
 Цеолиты 119, 331
 Циркуляционная схема 275
 Чмутова гидродинамическая модель сорбционной колонки 29
 Эйнштейна уравнение 25, 40
 Элюент 27
 Электрохроматография 27, 29
 Элюирование 28
 Элюионная кривая 49
 Элюионные характеристики 51—55, 144
 Элюионный метод 27
 Энергия
 мольная свободная 23
 парциальная мольная свободная 23
 Этальная мольная 23
 растворения 307
 сорбции 315
 Энтропия мольная 23
 растворения сорбата 307
 Эталонные вещества 187
 Этилацетилен, микропримеси 262—264
 Этилен
 анализ 300
 микропримеси этана 254
 окись, анализ 301
 Эфиры сложные, логарифмические индексы удерживания 341
 Эффект тепловой испарения из раствора 23